HANDBUCH DER
KOLLOIDWISSENSCHAFT

INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE,
Bangalore.

LIBRARY

Case.......................... Shelf ....

HANDBUCH
DER
KOLLOIDWISSENSCHAFT
IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON FACHGENOSSEN
HERAUSGEGEBEN
VON

PROF. DR. WOLFGANG OSTWALD
UNIVERSITAT LEIPZIG

BAND I

LICHT UND FARBE
IN KOLLOIDEN

ERSTER TEIL

DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1924

LICHT UND FARBE IN KOLLOIDEN

EINE PHÄNOMENOLOGISCHE MONOGRAPHIE

VON

WOLFGANG OSTWALD

ERSTER TEIL:

OPTISCHE HETEROGENITÄT, POLARISATION, DREHUNG, ALLGEMEINE ABSORPTION, HETEROGENITÄTSFARBEN, BRECHUNG

(Die Ergebnisse bis 1914)

MIT 127 TEXTFIGUREN, 79 TABELLEN, 17 TAFELN

(DARUNTER 5 FARBIGEN)

DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1924

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright 1924 by Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

DRUCK DER SPAMERSCHEN BUCHDRUCKEREI IN LEIPZIG

PIA OSTWALD
in
Dankbarkeit

Vorwort.

Das Wort, daß auch Bücher ihre Schicksale haben, findet in ausgesprochenem Maße für das vorliegende Anwendung. Die Revisionsbogen tragen den Stempel des Juni und Juli 1914. Der Weltkrieg unterbrach sowohl die Arbeit des Verfassers als auch die von Verleger und Drucker. Der Verfasser verlor vier Jahre wissenschaftlicher Arbeitsmöglichkeit vollkommen. Die späteren Jahre stellten neue Anforderungen, teilweise von der dringlichen Art, wie sie fast jedem deutschen Fachgenossen heute nur zu bekannt sind. Vergeblich hoffte der Verfasser, die freie Muße wiederzufinden, diese so notwendige, heute für uns so schwer erreichbare kostbare Vorbedingung für ein liebevolles Sammeln, Eindringen, Durchdenken eines größeren Erscheinungsgebietes, um die Arbeit weiterzuführen und in erster Annäherung abzuschließen. Zwar liegt noch ein erheblicher Teil des Buches in Manuskriptform vor. Indessen möchte sich der Verfasser damit bescheiden, zunächst nur die vorliegenden, in sich einigermaßen abgeschlossenen Kapitel den Fachgenossen vorzulegen. Es sieht ja so aus, als wenn die Bedingungen wissenschaftlicher Arbeit zwar nicht leichter, immerhin aber konstanter werden könnten. So hofft der Verfasser doch noch die Möglichkeit zu finden, sich in dies sein Lieblingsgebiet der Kolloidwissenschaft wieder so tief und anhaltend versenken zu dürfen, daß er den zweiten Teil der Monographie (Doppelbrechung, spezifische Absorption, Phosphoreszenz und Fluoreszenz — Lichtreaktionen in Kolloiden) in völlig umgearbeiteter, dem jetzigen Stande unserer Erkenntnis besser entsprechender Form den Fachgenossen vorlegen kann, zuzüglich eines Nachtrags über die Fortschritte der Gebiete, die im vorliegenden Bande abgesehen vom letzten Kapitel nur bis zum Jahre 1914 behandelt worden sind.

Wie im Untertitel zum Ausdruck gebracht, hat der Verfasser die phänomenologische Behandlungsweise des Themas gewählt. Die Kennzeichen dieser Darstellungsmethode erblickt der Verfasser erstens in der Beachtung möglichst aller, nicht nur ausgewählter, zu irgendeiner Theorie passender Erscheinungen. Ein zweites Kennzeichen besteht in dem Versuch möglichst sauberer begrifflicher Scheidung und Ordnung dieser Erscheinungen. Ohne Zorn sei dabei der Verwunderung Ausdruck gegeben, daß mehrfach heute von Fachgenossen, die großes Gewicht z. B. auf chemische oder mathematische Genauigkeit legen, derartige begriffliche und logische Sauberkeit unterschätzt wird, daß Arbeiten dieser Art zwar gerne und ausgiebig benutzt, in ihren Schriften indessen nicht genannt oder sogar verächtlich gemacht werden. Die phänomenologische Darstellungsmethode scheint aber dem jetzigen Stande unserer Kenntnis von den optischen Eigenschaften disperser Systeme noch am besten zu entsprechen. Sie ist zudem die vorsichtigere und wertbeständigere Methode. Sie soll und wird in späterer Zeit einer Darstellung Platz machen, die in mehr deduktiver Form ausgeht von einer allgemeinen, jedenfalls elektronistischen Theorie der Lichtaufnahme, Lichtumwandlung und Lichtabgabe in dispersen Systemen und die in ein entsprechend strengeres, insbesondere ausgiebiger mathematisch geziertes Gewand gekleidet sein wird. Aber Diamanten müssen erst gegraben und gefunden werden, bevor man sie schleifen und zum Schmuck zusammensetzen kann. Zu der ersteren bescheideneren Art wissenschaftlicher Arbeit soll vorliegendes Buch einen Beitrag darstellen.

Als Leserkreis hat der Verfasser sich nicht nur die wissenschaftlichen Fachgenossen im engeren Sinne, sondern ganz besonders die Mitarbeiter in angewandten Gebieten der Kolloidwissenschaft gedacht. So wird vielleicht der Mediziner, der Trübungserscheinungen beobachtet und studiert, über die Faktoren und theoretischen Grundlagen dieser Erscheinungen einiges Nützliche finden, desgleichen vielleicht auch der Hersteller weißer Farbstoffe. Eine Sammlung, Beschreibung und Abbildung der bis 1914 bekannten ultramikroskopischen Apparaturen stand, soweit der Verfasser weiß, ebenfalls noch nicht zur Verfügung. Desgleichen findet man in den Lehrbüchern der Kolloidchemie keine oder höchst spärliche Daten über die

hier ausführlicher behandelten Gebiete der optischen Drehung und der Polarisation kolloider Systeme. Oder aber, es darf auf die ziemlich reichhaltigen, in einzelnen Fragen bis 1914 tunlichst vollständigen Literaturzusammenstellungen verwiesen werden. In der Tat hat der Verfasser nicht nur den Arbeitsgenossen in seinem Laboratorium, sondern auch auswärtigen Fachgenossen Dutzende von Malen die Korrekturbogen vorliegenden Buches anscheinend mit Nutzen zur Verfügung stellen können, und es hat nicht an freundlichen Ermunterungen gefehlt, das Buch endlich allgemein zugänglich zu machen.

Daß in einer phänomenologischen Darstellung optischer Erscheinungen besonderer Wert auf bildliche Anschauungsmittel gelegt wurde, ist naheliegend. Ein großer Teil der kurvenmäßigen Darstellungen wurde vom Verfasser neu und einheitlich gezeichnet auf Grund der Originalzahlen. Der Verfasser fühlt sich dem Verleger, Herrn Th. Steinkopff, aufrichtig verpflichtet, für sein verständnisvolles und ungewöhnlich weites Entgegenkommen gerade in dieser Hinsicht.

Ohne die Hilfe seiner Frau Pia wäre auch das vorliegende Buch schwerlich zustande gekommen.

Es ist möglich, daß diesem oder jenem Fachgenossen die gewählte Darstellungsform gelegentlich als überflüssig breit, die Vorsicht in der Heranziehung der knapperen, aber so sehr viel verantwortungsvolleren deduktiven mathematischen Formulierung zuweilen als unnötiger Verzicht erscheinen mag. Der Verfasser bittet, hier mit einigen Worten eines Fachgenossen antworten zu dürfen, der gewiß an wissenschaftlicher Einsicht, nicht so leicht indessen an Ehrfurcht vor der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen übertroffen werden konnte: „Künftig, wenn man erst das Einfache als einfach, das Zusammengesetzte als zusammengesetzt, das Erste und Obere als ein solches, das Zweite, Abgeleitete auch als ein solches anerkennen und schauen wird, dann läßt sich dieser ganze Vortrag ins Engere zusammenziehen, welches, wenn es uns nicht selbst noch glücken sollte, wir einer heiter tätigen Mit- und Nachwelt überlassen" (Goethe, Zur Farbenlehre, Abschnitt 357).

Leipzig, Neujahr 1924. Wo. Ostwald.

Inhaltsverzeichnis.

Sechstes Kapitel: Allgemeine Absorption in Kolloiden. Brechungs-, Beugungs- und Oberflächenfarben.

Seite

Siebentes Kapitel: Brechung und Doppelbrechung in Kolloiden.

§ 1. Einleitung.

Kolloide Systeme, insbesondere kolloide Lösungen, zeigen wie andere Gebilde die optischen Erscheinungen der allgemeinen und selektiven Absorption (Lichtschwächung und Farbe), der Refraktion (Brechung) und Reflexion (Spiegelung), oder auch des Drehungsvermögens der Polarisationsebene, der Phosphoreszenz (Lumineszenz) usw. Da die systematische Erforschung möglichst aller Eigenschaften von Stoffen in kolloidem Zustande zur Zeit erst begonnen hat, so kann es nicht wundernehmen, daß die genannten Erscheinungsgruppen bisher in sehr ungleichem Maße und oft nur nebenbei an kolloidem Material untersucht worden sind. Da weiterhin mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, daß Kolloide wie in andern Beziehungen so auch in Hinsicht auf ihre optischen Erscheinungen vielfach Eigentümlichkeiten aufweisen werden, die Konsequenzen nämlich des ihnen zugeordneten besonderen Dispersitätsgebietes, so liegt hier ein reiches und interessantes Arbeitsgebiet vor. Es sind insbesondere die allgemeineren optischen Eigenschaften (allgemeine Absorption, Brechung usw.), deren Studium zum Teil noch sehr vernachlässigt ist zugunsten der spezielleren Optik der Kolloide, welche die auffälligeren Erscheinungen wie z. B. die der Farbe kolloider Systeme behandelt. Auf der andern Seite tritt aber die Wichtigkeit der kolloidchemischen Betrachtungs- und Behandlungsweise auch vieler zur Zeit nur allgemein physikalisch angefaßter optischer Probleme deutlich zutage, wenn man sich vergegenwärtigt, daß ganze große optische Erscheinungsgebiete, wie z. B. das überaus interessante der künstlichen oder akzidentellen Doppelbrechung, ganz vorwiegend an kolloidem und ihm sehr nahestehendem Material aufgefunden und studiert worden sind. Wie das Beispiel zeigt, existieren also ganze Gebiete auch allgemein interessanter op-

tischer Erscheinungen, die in allerengster Weise gerade an die Besonderheiten des kolloiden resp. überhaupt dispersen Zustandes geknüpft sind.

Im vorliegenden Buche kann aus den eben erwähnten Gründen nicht eine völlig erschöpfende Darstellung dieser Erscheinungen in kolloiden Systemen gegeben werden. Zwar liegt es nahe und bietet nicht geringes Interesse, etwa an der Hand eines größeren Lehrbuchs der Optik sich alle die Besonderheiten theoretisch zu entwickeln, die eine systematische Übertragung möglichst aller optischer Gesetzmäßigkeiten gerade auf disperse und kolloide Systeme ergeben würde, zweifellos fänden sich bei einer solchen konsequent durchgeführten „Optik disperser Systeme" mancherlei neue und interessante Beziehungen und Probleme. Indessen soll hiervon mit Rücksichtnahme auf den überwältigend großen Umfang eines solchen Unternehmens abgesehen und die Auswahl der zu behandelnden Probleme möglichst im Anschluß an die bisher schon aufgestellten experimentellen Untersuchungen vorgenommen werden.

Auch in der Reihenfolge der zu besprechenden optischen Erscheinungsgebiete soll auf Kosten systematischer Strenge der verschiedenen praktischen Wichtigkeit einzelner Phänomene insofern Rechnung getragen werden, als die speziellen optischen Eigenschaften kolloider und überhaupt disperser Systeme zuerst behandelt werden sollen. Es sind dies die Erscheinungen der optischen Heterogenität disperser Systeme (Trübung usw.), das damit auf das engste zusammenhängende sogenannte Tyndallphänomen und das sich ebenfalls hier natürlich anschließende Gebiet der Ultramikroskopie. Erst nachher sollen die allgemeineren optischen Eigenschaften (Absorption, Refraktion usw.) zur Besprechung kommen. Obgleich diese Anordnung des Stoffes in bezug auf begriffl. systematische Strenge nicht als die ideale erscheint, trägt sie doch den Hauptfaktor, der sich durch die ganze Optik der Kolloide zieht, der dispersen Beschaffenheit dieser Gebilde, besonders gut Rechnung und verdient vielleicht darum heute den Vorzug vor einer streng deduktiven Darstellung.

Erstes Kapitel.

Optische Heterogenität kolloider Systeme.

§ 2. Trübungserscheinungen; Allgemeines.

1. Einleitung. Als die einfachste und direkteste Methode zur Erkennung der Heterogenität eines Gebildes und ebenfalls zur Bestimmung seines Dispersitätsgrades erscheint seine optische z. B. mikroskopische Untersuchung. Denn im allgemeinen werden zwei verschiedene Phasen auch verschiedene optische Eigenschaften besitzen, so daß z. B. bei grob heterogenen Systemen ohne weiteres eine Unterscheidung der Phasen nach ihrer Farbe, ihrem Brechungskoeffizienten usw. und damit in der Regel auch eine Bestimmung ihres Dispersitätsgrades möglich ist. Die Schwierigkeit der Feststellung allgemein der optischen Heterogenität, speziell aber des Dispersitätsgrades auf optischem Wege nimmt zu mit steigendem Werte des letzteren, einerseits, weil die physiologischen Kontraste mit zunehmender Dispersität immer geringfügiger werden, andererseits darum, weil die Leistungsfähigkeit unserer Vergrößerungsapparate eine begrenzte ist. Nach der von H. Helmholtz, Lord Rayleigh und E. Abbe berechneten Leistungsfähigkeit des Mikroskops beträgt der Minimalabstand zweier Punkte, den wir bei den günstigsten optischen Bedingungen auf mikroskopischem Wege erkennen können, ca. eine halbe Wellenlänge des kurzwelligsten, noch sichtbaren violetten Lichts, d. h. ungefähr 0.1—0.2 μ[1]); kleinere Objekte können infolge von Beugungs- und Interferenzerscheinungen keine scharfen Bilder mehr ergeben.

Es folgt hieraus, daß die direkte optische Abbildung kolloider Teilchen unmöglich ist, da nach der üblichen Defini-

---

[1]) Siehe hierzu weiter unten Kapitel 3.

tion Dispersoide erst dann die Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes zeigen, wenn der Durchmesser ihrer Phasenteile unterhalb ca. 0.1 μ liegt[1]).

Es ist damit natürlich nicht gesagt, daß der Gebrauch des Mikroskopes nicht auch auf kolloidchemischem Erscheinungsgebiet wichtige Beobachtungen und Schlüsse zuläßt. Dies folgt schon aus der vielfach erwiesenen Tatsache der Kontinuität kolloider und grob disperser Systeme, und in der Tat werden wir weiter unten sehen, daß das Mikroskop über Zustandsänderungen kolloider Systeme, die zu grober dispersen Gebilden führen (Gelatinierung, Koagulation usw.), ganz wesentliche Aufschlüsse erteilen kann. Im allgemeinen muß man indessen auf die direkte optische Abbildung in kolloiden Systemen verzichten und sich zur Feststellung ihrer optischen Heterogenität anderer indirekter Methoden bedienen. Es bieten sich hierfür sowohl makroskopische wie mikroskopische optische Eigentümlichkeiten kolloider Systeme an, die beide theoretisch wie experimentell das tatsächliche Vorhandensein einer physischen Heterogenität auch in kolloiden Lösungen demonstrieren. Das makroskopische Kennzeichen der Heterogenität der in Frage kommenden Gebilde ist ihre Trübung; die Verfahren zur mikroskopischen Feststellung der Heterogenität von Systemen kolloiden Dispersitätsgrades nennt man Ultramikroskopie.

2. *Trübung kolloider Systeme. Allgemeines.* Wie schon von M. Faraday[2]), H. Picton und S. E. Linder[3]), G. Bredig[4]), K. Stoeckl und L. Vanino[5]) u. a. festgestellt wurde, erscheinen viele Suspensoide[6]) ebenso wie die groben Suspensionen bei Durchsicht und namentlich bei Aufsicht trüb, besonders wenn das System von Licht größerer Intensität getroffen wird.

[1]) Siehe Wo. Ostwald, Grundr. d. Kolloidchemie, 3. Aufl. S. 3.
[2]) M. Faraday, Philos. Mag. (4) 14, 401, 512 (1857).
[3]) H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895).
[4]) G. Bredig, Z. f. angew. Chem. 1898, 951.
[5]) K. Stoeckl und L. Vanino, Z. f. physik. Chem. 30, 98 (1899).
[6]) Unter Suspensoiden versteht man disperse Systeme, in denen die disperse (zerteilte) Phase noch die Eigenschaften fester Stoffe beibehalten hat; unter Emulsoiden solche Dispersoide, bei denen die disperse Phase aus flüssigen Tröpfchen besteht. Weiteres über Systematik und Nomenklatur der Kolloide siehe die Lehrbücher der Kolloidchemie.

Dabei bleibt diese Trübung erhalten oder wird nur unwesentlich geschwächt auch beim Filtrieren des Kolloids durch dichtes Filterpapier. In der Tat hat das Vorhandensein dieser Trübung z. B. in Goldhydrosolen u. a. schon M. Faraday zur Auffassung dieser Systeme als heterogene suspensoide Systeme geführt. Auch Emulsoide verhalten sich im wesentlichen gleichartig, und es läßt sich z. B. kaum eine Eiweißlösung herstellen, welche nicht wenigstens in größeren Schichten etwa auf gedruckte Schrift wie ein Schleier wirkt. Desgleichen zeigen auch gröbere Emulsionen (z. B Benzol mit Wasser geschüttelt) sowie die besonders interessanten hochdispersen emulsoiden Systeme der „kritischen Flüssigkeitsgemische" Trübungserscheinungen, endlich auch Flüssigkeiten im kritischen Verdampfungsgebiete, d. h. disperse Systeme, bei denen entweder die disperse Phase gasförmig und das Dispersionsmittel flüssig, oder aber umgekehrt, das Dispersionsmittel gasförmig und die disperse Phase flüssig ist Auch auf die hierher gehörigen Trübungserscheinungen kristallinischer Flüssigkeiten resp. Flüssigkeitsgemische sei kurz hingewiesen

Sowohl farblose[1]) als auch selektive Absorption (Eigenfärbung) zeigende Dispersoide können Trübung aufweisen. Sind bei an und für sich farblosen Systemen die Trübungen sehr „fein", so zeigen diese Systeme wiederum unabhängig von der speziellen Beschaffenheit der dispersen Phase ihrerseits Färbungen, und man pflegt dann von einer Opaleszenz der Systeme zu sprechen Im folgenden soll letzteres Wort ausschließlich für die Farberscheinungen derartiger disperser Systeme reserviert, und für die hier zunächst in Betracht kommende Phänomene das Wort Trübung beibehalten werden. Die Opaleszenzerscheinungen werden in diesem Sinne erst in einem späteren Kapitel, bei der Erörterung der Färbung von Kolloiden besprochen werden Da nun das gleichzeitige Auftreten von Farberscheinungen eine nicht unbeträchtliche Komplikation in der Deutung der Trübungsphänomene bedeutet, so sollen bei den folgenden Ausführungen zunächst in erster Linie farblose („weiß" gefärbte) Dispersoide im Auge behalten werden.

[1]) „Farblos" ist natürlich nur in relativem Sinne zu verstehen, streng genommen zeigen bekanntlich alle Medien „selektive" Absorption.

3. Nähere Definition der Trübung. An einem Lichtbündel, das durch ein Dispersoid geht, kann man folgende fünf Anteile unterscheiden: 1. Der durch Absorption verschluckte Teil; 2. der durch seitliche Brechung (Refraktion), 3. der durch Spiegelung (Reflexion) nach den verschiedensten Richtungen, 4. der durch Beugung (Diffraktion) seitlich abgelenkte und 5. der durch das Dispersoid hindurchgegangene Teil des Lichtes. Die Schwächung des Lichtes durch allgemeine und selektive Absorption wird weiter unten besprochen werden. Für die Erscheinung der optischen Heterogenität oder Trübung kommen nur die drei durch Brechung, Spiegelung und Beugung seitlich abgelenkten Anteile des Lichtes in Betracht. Man kann mit andern Worten dem Begriff der Trübung eine strengere Definition geben insofern, als man die Trübungsstärke definiert als proportinal demjenigen Bruchteil (oder dem Prozentsatz) der durch ein Dispersoid geschickten Lichtmenge, welcher durch die disperse Phase seitlich gebrochen, reflektiert und (namentlich bei hochdispersen Systemen) abgebeugt wird. Es ergibt sich aus dieser Definition auch der wichtige Unterschied zwischen Trübungsstärke und „Lichtundurchlässigkeit“ im gewöhnlichen Sinne; letztere besagt nur, wie groß die durch Absorption und seitliche Strahlung verschluckte Lichtmenge ist. Bei gewöhnlicher Versuchsanordnung zur Bestimmung der Lichtschwächung in einem gegebenen System kann der durch Trübung (Brechung, Spiegelung und Beugung) verloren gegangene Anteil im allgemeinen nicht von dem durch Absorption verschluckten unterschieden werden. Wohl aber kann die Trübungsstärke direkt bestimmt werden durch Messung der von einem Dispersoid seitlich ausgestrahlten Lichtmenge. Dieser proportional ist die Trübungsstärke.

4. Messung der Trübungsstärke Zur zahlenmäßigen Messung der Trübungsstärke können sowohl die Apparate zur Messung der allgemeinen Absorption dienen als auch speziell für den vorliegenden Zweck konstruierte sog. Nephelometer[1]).

---

[1]) Z. B. H. von Oettingen, Z. f. physik. Chem. 33, 1 (1900); J. Friedländer, ibid. 38, 385, 413 (1901); C. Benedicks, Koll.-Zeitschr. 7, 294 (1910); Th. W. Richards, Proc. Americ. Ac. 30, 385 (1904); Amer. Chem. Journ. 31, 235 (1904); 35, 510 (1906); R. C.

Strahlungsmesser usw. Meist lassen sich, namentlich für relative Messungen, schon die üblichen „Kolorimeter", die z. B. zur Bestimmung von „Farbtiefen" dienen[1]), auch zur Messung der Trübungsstärke verwenden, indem man ein Milch- oder Mattglas resp. einen ganzen Satz solcher Platten, oder aber eine zeitlich möglichst beständige Standardlösung zum Vergleich benutzt[2]). Den durch normale Absorption verschluckten Lichtanteil kann man auf diese Weise allerdings nicht eliminieren, so daß man mit der Bestimmung der Lichtschwächung des durchfallenden Lichtes stets eine aus Absorption und Trübung zusammengesetzte Größe mißt. Immerhin kann bei Dispersoiden ohne ausgesprochene Färbung der absorbierte Teil des Lichtes klein angenommen werden gegenüber dem durch Trübung seitlich ausgestrahlten, so daß namentlich für relative Messungen Durchsichtigkeitsbestimmungen die strengere Feststellung des seitlichen Lichtes ersetzen können. Einzelheiten über diese einfachere Methodik müssen in den oben zitierten Originalabhandlungen eingesehen werden.

Genauere Messungen der Trübungsstärke müssen sich entsprechend obiger Definition der Trübung auf die direkte Bestimmung des seitlich ausgestrahlten Lichtes beziehen. Für diesen Zweck geeignete Apparate sind z. B. von W. Steubing[3]) und W. H. Keesom[4]) konstruiert worden. W. Steubing benutzte seinen Apparat zur Bestimmung der seitlichen Ausstrahlung von gefärbten Dispersoiden (Goldsolen), W. H. Keesom zur Messung der Trübungsstärke von Dispersoiden ohne ausgesprochene selektive Absorption (kritische Trübungen).

Wells, ibid 35, 100 (1906), E. Schlesinger, Berl. klin. Wochenschr. 48, Heft 12 (1911) usw.

[1]) Z. B. das Wilh. Ostwald-Donnansche Kolorimeter, siehe Handb. f. physik.-chem. Messungen, 3. Aufl. (Leipzig 1910), 358.

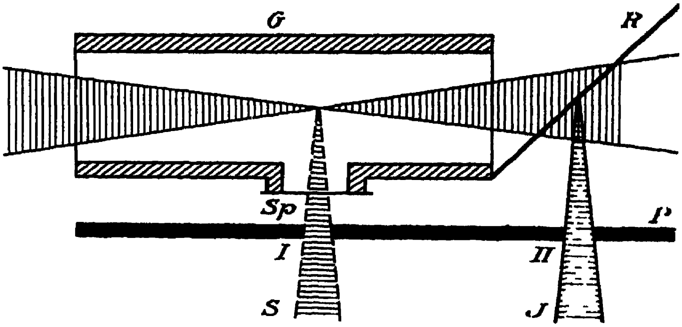
[2]) Besonders empfehlenswert ist als Vergleichslösung wäßrige Milch, da Milch nach den Messungen von N. Manz (Diss., Marburg 1885) bemerkenswert gleichmäßige Absorption aller Wellenlängen zeigt. Milch ist z. B. von F. B. Young (Phil. Mag. (6) 20, 793, 1910) als Vergleichsflüssigkeit zur Messung der Trübungsstärke von Äther im kritischen Gebiet benutzt worden.

[3]) W. Steubing, Ü. d. optischen Eigenschaften koll. Goldlösungen. Diss., Greifswald 1908, Ann. d. Physik 26 (1909).

[4]) W. H. Keesom, Ann. d. Physik 35, 591 (1911); Comm. phys. Lab. Leiden Nr. 104 (1910).

Das Prinzip des von W. Steubing verwandten Apparates wird durch beistehende Figur 1 schematisch veranschaulicht. *G* ist ein zylindrisches Glasgefäß, welches das zu untersuchende Dispersoid enthält und das beiderseits mit Fenstern aus Deckgläschen versehen ist In dies Gefäß wird nun ein Lichtkegel hineingeschickt, so daß seine engste und hellste Stelle gerade vor dem seitlichen Spalt (*Sp*) zu liegen kommt. Es wird auf diese Weise das von einem berechenbaren Volum des Dispersoids seitlich ausgestrahlte Licht (*S*) durch die Photometeröffnung *I* geleitet. Dieses Licht wird nun in bezug auf seine Intensität verglichen mit einem Teil des normalen, zur Beleuchtung die-

Fig 1.



Schema eines Trübungsmessers nach W Steubing

nenden Lichtes (*J*), das außerhalb des Gefäßes durch ein im Winkel von 45° angekittetes Deckgläschen zum Teil nach der zweiten Photometeröffnung *II* reflektiert wird Weitere Einzelheiten siehe die zitierte Arbeit von W. Steubing.

5. *Brechungs- und Spiegelungstrübung.* Die Rolle der zwei erstgenannten Hauptfaktoren der Trübung: Brechung und Spiegelung (Reflexion) beim Zustandekommen der Erscheinung ist die folgende

a) Brechung Betrachten wir ein Dispersoid in der Durchsicht, so werden die auf der Lichtseite eintretenden Strahlen sowohl durch das Dispersionsmittel als durch die disperse Phase in ihrer Richtung abgelenkt, gebrochen. Ziehen wir nur die optischen Erscheinungen an der dispersen Phase in Betracht, so ergibt sich, daß ein Teil der sie treffenden Lichtstrahlen durch Brechung seitlich abgelenkt werden wird.

Denn nur fur den Fall, daß die Teilchen der dispersen Phase von parallelen Flächen begrenzt waren, und daß weiterhin die Teilchen keine oder nur gewisse, streng geordnete Bewegungen ausfuhrten, wurde der Ausfallswinkel gleich dem Einfallswinkel, die Richtung der ein- und austretenden Lichtstrahlen also identisch sein Da nun im allgemeinen die Teilchen nicht Polyeder mit parallelen Flächenpaaren, in vielen Fallen sogar Gebilde von Kugelgestalt sein werden, und da weiterhin die Brownsche Bewegung (einschließlich ihrer Rotationskomponente) eine außerordentlich unregelmaßige Lageveränderung darstellt, so folgt, daß ein merklicher Anteil des eintretenden Lichtes durch Brechung zu seitlicher Ausstrahlung kommen wird

Betrachten wir zunachst ein einzelnes Teilchen, so nimmt der Betrag dieser Brechungstrubung zu mit der Große der (positiven oder negativen) Differenz der Brechungsindices Es sind dabei zwei Falle zu unterscheiden: im ersten ist der Brechungsindex ($n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$ wobei α der Einfalls- und β der Brechungswinkel ist) der dispersen Phase größer als der des Dispersionsmittels, die Differenz $n_d - n_m$ also positiv. Dies ist der haufigere Fall z. B. bei nichtmetallischen Suspensoiden Im zweiten Falle hat umgekehrt das Dispersionsmittel einen großeren Brechungsindex — die Differenz $n_d - n_m$ ist negativ. Dies ist der Fall etwa bei Dispersoiden von der Zusammensetzung Fl + G, also bei Schaumen Gleichsinnig (aber nicht etwa direkt proportional[1]) mit dem positiven oder negativen Wert dieser Brechungsdifferenz wachst auch der Betrag des in einem Dispersoid seitlich gebrochenen Lichtes. Denn in beiden Fallen, sowohl bei positiver wie bei negativer Brechungsdifferenz, wird der Brechungswinkel um so kleiner, die Ablenkung des gebrochenen Strahles von der ursprunglichen Einfallsrichtung aber um so großer, je großer der absolute Wert der Differenz ist[1])

Nicht unbetrachtliche Komplikationen dieser zunachst einfachen Verhaltnisse treten ein bei Betrachtung einer Schar von hintereinander in variierenden Abstanden und Winkeln befindlichen, dazu noch mit Eigenbewegung begabten Teilchen,

---

[1]) Naheres siehe die Lehrbucher der Optik.

wie wir sie in vielen Dispersoiden vor uns haben. Selbst bei Annahme von Kugelgestalt der Teilchen ist eine Berechnung des mit den genannten Faktoren variierenden seitlichen Lichtanteiles so schwierig, daß von einem Versuch, sie hier auszuführen, abgesehen werden muß[1]). Dasselbe gilt für den Versuch geometrischer Auskonstruktionen. Allgemein läßt sich anscheinend nur sagen, daß zunachst die Brechung des Lichtes in der ersten, vom Licht getroffenen Teilchenschicht anders verlaufen wird als in den darauffolgenden Schichten[2]), daß weiterhin die Richtung der Lichtstrahlen, welche nach Durchgang der ersten Teilchenschichten die folgenden Schichten treffen, so mannigfaltig sein wird, daß die späteren Schichten praktisch von diffusem Licht getroffen, d. h. allseitig erleuchtet werden, und daß schließlich auch in einem Dispersoid die Stärke der seitlichen Brechung und damit die Intensitat der Strahlung zunehmen muß mit wachsender Brechungsdifferenz, weil auch bei wiederholter Brechung die Austrittswinkel, allerdings periodisch, um so größer werden, je größer der Brechungsunterschied ist. — Eine genauere optische Theorie der elementaren Brechungserscheinungen in Dispersoiden unter Berücksichtigung von Dispersitatsgrad, Konzentration, Gestalt, positiver und negativer Brechungsdifferenz wäre ebenso interessant wie nutzbringend fur die phanomenologische Analyse der Trübungserscheinungen. — Über den Anteil der totalen Reflexion an der Trubung siehe weiter unten

Ein besonders interessanter Spezialfall ist der, bei dem ein und dieselbe disperse Phase in Dispersionsmitteln verschiedener Art und entsprechend verschiedenem Brechungsvermögen verteilt ist Beispiele hierfur sind Glaspulver, Eiweiß usw. in Wasser, Azeton, Gemischen derselben usw., ferner auch Metallhydro- und -organosole.

Nach einem von G. Kirchhoff und R. Clausius[3]) abge-

---

[1]) Die Schwierigkeit einer rechnerischen Behandlung dieser Frage wird selbst von einem H A Lorentz, Lehrb d Physik (Leipzig 1907) II, S 95 hervorgehoben

[2]) Moglicherweise ist diese Tatsache mit heranzuziehen fur die Erklärung der oft ausgezeichneten optischen Eigenschaften der Grenzflächen von Gesamtdispersoiden gegen Luft — „Oberflächenschimmer“ usw.

[3]) G. Kirchhoff (1860), siehe Ostwalds Klassik. d. ex Wiss.

leiteten Satz ändert sich nun die Ausstrahlung eines selbstleuchtenden oder auch sekundär, infolge allseitiger Strahlung leuchtenden Körpers stark mit dem Brechungsvermögen des Mediums, und zwar nimmt die Strahlung zu proportional dem Quadrate des Brechungsindex des Mediums. So gibt z. B. eine polierte Porzellanglasplatte in Öl oder einem anderen dichteren optischen Medium, z. B. in einen angekitteten Kronglasblock hinein, nach E. Abbe einen viel größeren Teil des einfallenden Lichtes durch seitliche Strahlung ab als in Luft, ganz analog wie übrigens auch die Schallschwingungen bekanntlich in einem dichteren Medium vollständiger fortgepflanzt werden resp. deutlicher zu hören sind (E. Abbe). Eine nähere experimentelle Prüfung dieses Satzes von Kirchhoff-Clausius an dispersen Systemen wäre nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von technischem Interesse[1])

Es könnte den Anschein haben, als wenn dieses Gesetz von G Kirchhoff-R. Clausius im Gegensatz stände zu der vorher aufgestellten Regel, gemäß der die Stärke des seitlich gebrochenen Lichtes von der Differenz der Brechungsindices, nicht von ihrem absoluten Wert abhängt. In der Tat zeigt ja auch die Erfahrung, daß Wasserdampf ebenfalls weiß aussehen kann wie ein hochdisperser Wasserschaum (z B. Seifenschaum), obgleich im erstern Falle das Dispersionsmittel einen sehr viel kleineren Brechungsindex hat als im letzteren. Es handelt sich indessen nicht um einen Gegensatz beider Regeln, sondern das Kirchhoff-Claususche Gesetz lagert sich über die elementarere Bedingung des Brechungsunterschiedes für das Auftreten der Trübung Ganz analog sind z B die Sink- und Steiggeschwindigkeiten eines kleinen Wassertropfens in Luft und eines gleichgroßen Luftbläschens in Wasser auch bei Berücksichtigung der verschiedenen Viskosität nicht identisch, sondern größer im ersteren Falle, da

---

100, R Clausius, Poggendorfs Ann d. Physik 121, 1 (1864), vgl. insbesondere auch E Abbe, Ges. Abh Jena 1904, 1, 351 ff

[1]) Es folgt nämlich u. a. aus dieser Regel, daß die Deckkraft weißer Farbstoffe direkt abhängig ist von dem Brechungsindex des angewandten Anrührmittels, und daß ein und derselbe Farbstoff sehr verschiedene Deckkraft zeigen muß entsprechend dem Brechungsindex des Bindemittels usw.

das, wenn auch minimale Zusatzglied der Änderung der Schwerbeschleunigung mit der Entfernung vom Erdmittelpunkt im ersteren Falle additiv, im zweiten subtraktiv hinzukommt. Entsprechend ist zu erwarten, daß bei gleichem Brechungsunterschied die Trübungsstärke größer ist in dem Fall, daß das Dispersionsmittel das optisch dichtere Medium darstellt, Konstanz aller übrigen Bedingungen vorausgesetzt.

Weiterhin wird der Betrag des durch Brechung seitlich ausgestrahlten Lichtes zunehmen mit steigendem Dispersitätsgrad eines gegebenen Volums oder Gewichtes an disperser Phase, wenn wir von grobdispersen Systemen ausgehen. Denn mit der Häufigkeit der Brechung (mit der Größe der optischen Brechungsfläche) wächst natürlich auch der Anteil des hierbei seitlich abgelenkten Lichtes. (Über das Verhalten hochdisperser Systeme siehe weiter unten.) Desgleichen ist zu vermuten, daß kristallinische Teilchen infolge ihrer größeren spezifischen Oberfläche stärkere Brechungstrübung erzeugen werden, als gleich voluminöse Teilchen von abgerundeter z. B von Kugelgestalt[1]). Schließlich muß die Brechungstrübung aus analogen Gründen zunächst zunehmen mit steigender Konzentration an disperser Phase.

Die Qualität des seitlich gebrochenen Lichtes ist nun bei monochromatischer Bestrahlung identisch mit dem durchfallenden Lichte. Im allgemeinen, speziell bei Belichtung mit gemischtem Licht, wird bekanntlich[2]) entsprechend der geometrischen Form und dem optischen Dispersionsvermögen (Farbenzerstreuungsvermögen) der dispersen Phase eine chromatische Zerlegung des Lichtes eintreten, so daß insbesondere auch das seitlich ausgestrahlte Licht anders gefärbt sein wird als das durchgehende Ja es ist sogar möglich, durch geeignete Wahl der Brechungsindices von disperser Phase und Dispersionsmittel stark gefärbte disperse Systeme aus Kom-

---

[1]) Die Suspension irgendeines kristallinischen Pulvers von niedrigem Schmelzpunkte sollte bei niedriger Temperatur stärker getrübt sein als bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur, wobei allerdings die Variationen der Brechungsindices beim Schmelzen in Betracht gezogen werden müssen.

[2]) Als das hier wichtigste Gesetz sei angeführt, daß jede Wellenlänge des gemischten Lichtes einen eigenen Brechungsindex besitzt, der von dem der andern Wellenlängen verschieden ist.

ponenten herzustellen, die an und für sich keine ausgesprochene selektive Absorption besitzen (C. Christiansen; z. B. NaCl-Pulver und Benzol-Schwefelkohlenstoff). Indessen wird auf diese Farberscheinungen erst später (Kap. 8) eingegangen werden. Durch die Mischung vieler kleiner Spektren, wie sie z. B. von kristallinischen dispersen Teilchen entworfen werden können, ferner durch die Variationen dieser Spektren infolge der Brownschen Bewegung der Teilchen können z. B. die bekannten grauen Farbtone mancher Trübungen entstehen.

Über die Polarisation des in Dispersoiden seitlich gebrochenen Lichtes siehe Kap. 4.

b) Spiegelung (Reflexion). Trifft ein Lichtbündel ein brechendes Medium, so wird bekanntlich stets ein Anteil derselben gespiegelt (reflektiert). Der Reflexionswinkel γ ist dabei bekanntlich gleich dem Einfallswinkel des Lichtbündels, weiterhin aber mit dem Brechungswinkel β derart verknüpft, daß $\sin\gamma = n . \sin\beta$ ist, wobei n der Brechungsindex der betreffenden Substanzen ist. Je größer der Brechungsindex, um so größer ist daher auch der Reflexionswinkel, um so stärker mithin die seitliche Ablenkung durch Spiegelung. Ferner nimmt natürlich der Betrag des reflektierten Lichtes stark zu mit der Größe des Einfallswinkels. So verhalten sich z. B. die von Wasser reflektierten Lichtmengen bei den Einfallswinkeln 0 und 89 5° wie 1 : 40[1]). In dispersen kristallinischen Systemen wird für eine solche Variation die Lage der Kristallflächen in Frage kommen. Bei stark asymmetrischen z. B. länglichen Kristallen kann infolge Brownscher Bewegung eine schnelle Winkeländerung der reflektierenden Oberfläche, eine entsprechende Variation der reflektierten Lichtmenge und infolgedessen ein „Funkeln" der dispersen Teilchen zustande kommen (siehe hierzu Kapitel 3, Ultramikroskopie).

Als besondere Art der Spiegelung kommt zu dieser „normalen" Reflexion die totale Reflexion hinzu. Letztere tritt bekanntlich dann ein, wenn beim Durchtritt eines Lichtstrahles aus einem stärker brechendem Medium in ein optisch weniger dichtes der Brechungswinkel infolge genügend schiefer Einfallsrichtung die Oberfläche des Mediums streift und dann „herausfällt". Das Licht gelangt bei dieser Ein-

[1]) Siehe z. B. R. Clausius, Pogg. Ann. 72, 296 (1847).

fallsrichtung gar nicht mehr in das Innere des Mediums, sondern wird vorher vollständig von dem Medium weggebrochen, d. h. reflektiert. Der größte Wert des Brechungswinkels, bei dem noch eine Brechung innerhalb des dichteren Mediums stattfinden kann, heißt der Grenzwinkel (δ) und ist mit dem Brechungsindex desselben verknüpft durch die Beziehung $\sin \delta = \frac{1}{n}$. Der Grenzwinkel ist also um so kleiner, je größer n resp. je größer der absolute Wert der Brechungsdifferenz ist. Bei einem großen Werte des Brechungsunterschiedes braucht infolgedessen auch der Einfallswinkel des Lichtes (oder die Neigung der brechenden Oberfläche) nur relativ klein zu sein, um schon totale Reflexion herbeizuführen. Es werden also schon relativ wenig geneigte Strahlen bei großer Brechungsdifferenz zur totalen Reflexion gelangen; das Gebiet der Einfallswinkel, bei dem totale Reflexion eintritt, ist größer als bei kleiner Brechungsdifferenz.

Von einiger Wichtigkeit sind nun die Verschiedenheiten in der Rolle normaler und totaler Reflexion, je nachdem, ob die disperse Phase einen hoheren oder einen kleineren Brechungsindex als das Dispersionsmittel besitzt. Zunächst ist zu beachten, daß innerhalb eines jeden (durchsichtig gedachten) Teilchens eine normale Spiegelung eintritt, gleichgultig, ob das Teilchen optisch dichter ist als das Dispersionsmittel oder umgekehrt. Neben der ersten Reflexion beim Auftreffen des Lichtes auf das Teilchen erleidet auch der das Teilchen durchdringende (gebrochene) Strahl vor seinem Austritt an der „innern Oberfläche" des Teilchens, d. h. in das Teilchen hinein eine Spiegelung. Auch dieser innerhalb des Teilchens gespiegelte Strahl wird zu einem Teile bei seinem Austritt wieder zuruckgespiegelt usw. Diese Erwagung gilt offenbar sowohl bei positiver wie bei negativer Brechungsdifferenz. Dagegen besteht im Verhalten der totalen Reflexion in beiderlei Fällen ein wichtiger Unterschied. Ist die disperse Phase optisch dichter als das Dispersionsmittel, so kann, entsprechend der Definition, gemäß der totale Reflexion nur beim Austritt des Lichtes aus einem optisch dichteren in ein weniger dichtes stattfinden kann, nur innerhalb des Teilchens totale Reflexion entstehen. Die zur totalen Reflexion kommenden Strahlen konnen mit anderen Worten nur in das Teil-

chen hinein, nicht in das Dispersionsmittel hinaus reflektiert werden. Umgekehrt kann bei einem optisch dichteren Dispersionsmittel die totale Reflexion nur außerhalb der Teilchen stattfinden; d. h. die zur totalen Reflexion kommenden Strahlen werden gar nicht in das Teilchen hinein gelangen, sondern vorher seitlich in das Dispersionsmittel hinein abgelenkt werden. Dieser Unterschied erscheint von Wichtigkeit, da man im letzteren Falle (bei negativer Brechungsdifferenz $n_d - n_m$) eine intensivere seitliche Strahlung erwarten kann als im ersteren. Denn durch die „innere" totale Reflexion, die sich in einem Teilchen wiederholen kann, wird das endgültig durch Brechung seitlich austretende Licht infolge des langen Absorptionsweges innerhalb der Teilchen stärker geschwächt werden als das Licht, das durch „äußere" totale Reflexion sofort ins Dispersionsmittel gelangt Glas mit Luftbläschen sollte z B eine stärkere allgemeine Lichtschwächung, umgekehrt aber eine geringere seitliche Strahlung ergeben als ein sonst ganz gleichartiges System von Glaskügelchen in Luft (Über das besonders interessante Verhalten von Metalldispersoiden siehe weiter unten)

Die Übertragung dieser zunächst mehr für ein einzelnes Teilchen resp. eine einzelne Teilchenschicht angestellten Überlegungen auf ein dreidimensionales Dispersoid bietet wegen der Mannigfaltigkeit der möglichen Verhältnisse analoge Schwierigkeiten wie bei der Brechungstrübung (siehe S. 10) Indessen gelten alle oben gegebenen Hinweise in entsprechender Form auch für die Reflexionstrübung, da letztere ja durch den quantitativen Zusammenhang zwischen Reflexions- und Brechungswinkel in engste Beziehung zu der Brechungstrübung gesetzt wird Auch hier wird die erste vom Lichte getroffene Teilchenschicht sich anders verhalten als die folgenden Schichten usw.

Im speziellen ist nun der Betrag der Spiegelungs- oder Reflexionstrübung ebenfalls abhängig vom Dispersitätsgrade, und nimmt zunächst zu mit dem Betrage des letzteren resp. mit der Größe der spezifischen optischen Oberfläche[1]) Dies

---

[1]) Eine optische Oberfläche nennt man die in zwei Dimensionen des Raumes stetige Diskontinuität z B. des Brechungskoeffizienten nach einer dritten Dimension hin Die „spezifische" optische Ober-

gilt insbesondere auch bei Berücksichtigung der Formen der dispersen Teilchen, so daß man z. B. bei kristallinischen Teilchen eine größere Reflexionstrübung als bei kugeligen Teilchen vom gleichen Volum erwarten kann. Auch höhere Konzentration der dispersen Phase hat in leicht ersichtlicher Weise zunächst einen steigernden Einfluß auf den Betrag der Spiegelungstrübung.

Ebenso wie das gebrochene Licht kann auch das reflektierte Licht eine chromatische Zerlegung erleiden. Denn streng genommen hat ja jede Wellenlänge des Lichtes nicht nur ihren eigenen Brechungsindex, sondern ebenfalls ihren eigenen Reflexionsindex, wie aus dem bekannten engen Zusammenhang zwischen Refraktion und Reflexion hervorgeht. Handelt es sich um Dispersoide, in denen der Unterschied der Brechungsindices groß ist, wie das die Regel z. B bei wäßrigen Suspensoiden zu sein pflegt, so wird die chromatische Zerlegung überdeckt durch die Menge des infolge totaler Reflexion ausgestrahlten unzerlegten Lichtes. Bei kleinerer Differenz der Brechungskoeffizienten ist sie dagegen sehr merklich, wie die oben (S. 13) zitierten und weiter unten in Kap 8 noch näher zu besprechenden Versuche von C. Christiansen zeigen. Bestrahlt man also bei nicht zu kleiner Brechungsdifferenz mit gemischtem Licht, so wird ebensolches vorwiegend wieder seitlich gespiegelt, und es entsteht die bekannte „weiße" Trübung, falls die durch selektive Brechung und Spiegelung verursachte Farbenzerstreuung vernachlässigt werden

---

fläche ist in diesem Sinne der Quotient aus optischer Oberfläche und Volum, Masse oder physischer Oberfläche Ein „Loch" z B in einem Stanniolpapier kann optisch als ein disperses Teilchen betrachtet werden Ein vielfach durchlochtes Stanniolpapier erscheint optisch als ein Dispersoid, in dem das Stanniol das Dispersionsmittel, die „Löcher" die disperse Phase darstellen Es ist reziprok einer Schicht z. B. elektrisch auf einer Glasplatte zerstäubter Stanniolteilchen, in der umgekehrt die Luft das Dispersionsmittel (die zusammenhängende Phase) und das Metall die disperse Phase bildet. Von den normalen Dispersoiden unterscheiden sich solche Schichten oder Blätter usw. nur dadurch, daß eine Dimension des Gesamtsystems ebenfalls sehr kleine Werte hat, bei „Fäden", evtl. auch „Linien" oder „Strichen" sind zwei Dimensionen von der Größenordnung der dispersen Phase usw. (Näheres hierüber findet sich in der vom Verf. angekündigten Schrift. Die experimentelle Atomistik usw.)

kann. In der Tat sind, wie schon E. Brücke[1]) hervorgehoben hat, unsere weißen Farbstoffe nichts anderes als disperse Systeme von Phasen mit möglichst großem Unterschied der Brechungskoeffizienten, in denen an zahlreichen kleinen Oberflächen die Spiegelung des gemischten Lichtes ohne chromatische Zerlegung nach allen Seiten hin stattfindet. Die Tatsache, daß z. B. gefärbtes Glas zu Pulver zerrieben ebenfalls eine weiße Färbung annehmen kann, zeigt, wie groß unter Umständen der Betrag des reflektierten Lichtes werden kann, verglichen mit dem hindurchgehenden farbigen Lichte. Noch deutlicher wird dieselbe Erscheinung demonstriert durch den weißen Ritz, den ein Diamant auch auf schwarzem Glase macht. — Bei Systemen mit gefärbter disperser Phase und farblosem Dispersionsmittel ist das seitlich gespiegelte Licht ein Gemisch aus dem unzerlegten von der äußeren Oberfläche und dem farbigen an den Innenflächen der (durchsichtig gedachten) Teilchen reflektierten Lichte. (Siehe hierzu Kap. 8, Farben trüber Medien.)

Über die Polarisation des in Dispersoiden reflektierten Lichtes siehe Kap. 4.

Eine sehr interessante Frage ist schließlich die, ob für das Zustandekommen einer maximalen Brechungs- und Spiegelungstrübung die gleichförmige Zerteilung eines gegebenen Volums oder aber eine Mischung verschiedener Teilchengrößen von größerem Vorteil ist. Eine nähere, z. B. stereometrische Betrachtung weist darauf hin, daß (wenigstens bei höheren Konzentrationen) eine polydisperse Zerteilung eines gegebenen Volums, d. h. eine Mischung verschiedener Teilchengrößen günstigere Bedingungen für die Intensität der Trübung ergibt als eine gleichkörnige Zerteilung. Diese Frage ist u. a. von fundamentaler Bedeutung für das wichtige technische Problem der Deckkraft von Farbstoffen, und verdiente daher ein eingehendes theoretisches und experimentelles Studium. Vermutlich wird sich u. a. ergeben, daß einmal das Vorhandensein zahlreicher Teilchengrößen, vor allen Dingen aber bestimmte Mischungsverhältnisse verschiedener Teilchengrößen maximale Trübungseffekte, d. h. auch maximale Deckkraft ergeben.

---

[1]) E. Brücke, Physiologie der Farben. (Leipzig 1866), 101.

6. Brechungs- und Spiegelungstrübung bei extremen Dispersitätsgraden und Konzentrationen. Beugungstrübung.

Es ist von einigem Interesse, daß die im vorangehenden Abschnitt gefolgerte Zunahme der Brechungs- und Spiegelungstrübung mit steigendem Dispersitätsgrad und zunehmender Konzentration nur innerhalb gewisser Grenzen theoretisch wie auch experimentell zu Recht besteht.

Eine extreme Steigerung zunächst des Dispersitätsgrades wurde gemäß der im vorliegenden Buch grundsätzlich vertretenen Anschauung in völlig kontinuierlicher Weise zu Molekulardispersoiden führen. In der Tat pflegen wir aber bei letzteren keine Trübungsphänomene wahrzunehmen, wennschon auch diese Feststellung gewisser Einschränkungen bedarf (siehe weiter unten „Tyndallphänomen"). Nach Schätzungen von Lobry de Bruyn[1]) sind noch Teilchen imstande, Trübungserscheinungen hervorzurufen, die fünfzig- bis hundertmal kleiner sind als die mittlere Wellenlänge des Lichtes, mit andern Worten Teilchen von ca. 4—8 $\mu\mu$. Das ist aber gerade die Größenordnung der höchst dispersen Phasen, die man noch in das kolloide Gebiet einzubeziehen pflegt. Auf Grund molekularkinetischer Überlegungen kommt M. von Smoluchowski[2]) zu dem Schlusse, daß disperse Phasen erst bei einem Molekulargewicht von ca. 10000 Trübungserscheinungen geben können. Dies Ergebnis stimmt insofern gut mit der Erfahrung überein, als „Molekulargewichte" von der angegebenen Größe charakteristisch sind gerade für die hochdispersen Kolloide. Suchen wir andere als molekularkinetische Gründe für das Auftreten eines Maximum der Trübungsstärke bei mittleren Dispersitätswerten, so lassen sich folgende, bisher noch nicht beachtete Gesichtspunkte hier heranziehen.

Überlegt man, wie sich Brechung und Spiegelung bei Teilchen verhalten werden, die so klein sind, daß sie das Dimensionsgebiet der Lichtwellenlängen schon erreichen, so ergibt sich, daß die genannten beiden Trübungsfaktoren hier nicht mehr ihre normalen Wirkungen ausüben können. Bei Teilchen von diesem Durchmesser oder gar noch ge-

---

[1]) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chem. Pays-Bas 19, 236, 251 (1900).

[2]) M. von Smoluchowski, Ann. d. Physik 25, 205 (1908).

ringerem verlieren die normalen Brechungs- und Reflexionsgesetze ihre Anwendbarkeit (Lord Rayleigh)[1]. Wohl aber treten bei diesen Dimensionen die Erscheinungen in besonders ausgeprägtem Maße auf, die man als Beugung (Diffraktion, Zerstreuung usw.) bezeichnet. Treffen Lichtstrahlen z. B. auf sehr enge Öffnungen, allgemeiner gesagt auf Gebilde von großer spezifischer optischer Oberfläche[2]), so erleiden die Wellen des Lichtes eine Art „Brandung"; sie weichen ab von ihrer gradlinigen Fortpflanzungsweise und werden seitlich ausgebreitet oder abgebeugt, um so stärker seitlich, je kleiner die betreffende spezifische Oberfläche ist, falls wir von Dimensionen ausgehen, die größer als die Lichtwellenlängen sind. Im extremen Fall tritt dann die Erscheinung auf, daß ein derartiges optisches Teilchen nach allen Seiten hin Lichtwellen abbeugt, so daß es den Charakter eines selbstleuchtenden Körpers annimmt. Man spricht in diesen Fällen auch von einer „Diffusion des Lichtes (diffused scattering of light)", von einer diffusen „Strahlung" usw., und unterscheidet hiermit diese Erscheinungen von den nicht allseitig sich mit gleicher Intensität in den Raum erstreckenden, gewöhnlichen Beugungserscheinungen, deren extreme Fälle sie darstellen. Werden die Teilchen erheblich kleiner als die Lichtwellenlänge, handelt es sich also um kolloide und noch kleinere Dimensionen, so nimmt die Intensität dieser Beugung natürlich wieder ab, da die Störung der Lichtwellen (innerhalb ihres Dimensionsgebietes) um so größer sein wird, je größer die abbeugenden Teilchen werden. Nach Berechnungen von Lord Rayleigh nimmt die Helligkeit solcher infolge von Beugung selbstleuchtender Teilchen bei Konstanz der Beleuchtungsquelle ab mit der sechsten Potenz des Durchmessers. Wenn also etwa ein Teilchen von dem Durchmesser 10 μμ Licht von der Intensität 1 durch Beugung ausstrahlt, so würde ein nur zehnmal kleineres Teilchen (1 μμ) ein Licht aussenden, das nur ein Millionstel beträgt von dem des ersteren. Die Intensität des durch Beugung seitlich

[1]) Siehe J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. 41, 107 (1871).

[2]) Wegen weiterer Einzelheiten der Beugungsphänomene muß auf die Lehrbücher verwiesen werden.

ausgestrahlten Lichtes wird in einem Dispersoid also zunächst zunehmen mit Vermehrung des Dispersitätsgrades, im Gebiete der Lichtwellenlängen dagegen wieder abnehmen bei weiterer Dispersitätserhöhung[1])

Es ist nun wichtig, darauf hinzuweisen, daß diese Beugungsphänomene, welche also bei höher dispersen Systemen die Rolle der Brechung und Spiegelung beim Zustandekommen der Trübung übernehmen, gerade bei kolloiden Systemen von größter Bedeutung sind. Denn das Dispersitätsgebiet der Kolloide läßt sich in der Tat charakterisieren als das Gebiet der Teilchengrößen, welches mit den Dimensionen der Lichtwellen beginnt. Nach der üblichen, oben gegebenen Definition beginnt das kolloide Gebiet ungefähr bei Teilchengrößen von 0.1 μ; die mittlere halbe Wellenlänge des violetten Lichtes beträgt aber ca. 0.2 μ.

Das Auftreten dieser Beugungstrübung vermag nun offenbar auch das Vorhandensein eines Trübungsmaximums zu erklären, wie wir ein solches auf Grund allgemeiner Erfahrung oben bei mittleren Dispersitätsgraden annehmen mußten. Die analytische Natur eines Maximums besagt, daß mindestens zwei im entgegengesetzten Sinne wirkende Faktoren für die betreffende Abhängigkeit verantwortlich sind. Im vorliegenden Falle, für die Funktion. Trübungsstärke — Dispersitätsgrad, sind es einerseits die Brechungs- und Reflexionserscheinungen, andererseits die Beugungsphänomene, welche in entgegengesetztem Sinne vom Dispersitätsgrad abhängig sind. Gleichzeitig folgt aber aus dieser entgegengesetzten Abhängigkeit vom Dispersitätsgrade die Existenz eines Trübungsmaximums gerade in dem Gebiete, in welchem die Beugungserscheinungen wegen der relativen Größe der Teilchen am intensivsten, und die Reflektions- und Refraktionserscheinungen wegen der verhältnismäßigen Kleinheit der Teilchen am stärksten sind. — Über eventuelle experimentelle Belege für diese Schlußfolgerung siehe weiter unten.

Es erscheint auf Grund dieser Erörterungen zweckmäßig, zwischen diesen, zwei Gebieten des Dispersitätsgrades zugeord-

---

[1]) Genauer wird hierauf noch weiter unten bei Besprechung der strengeren Theorien der Trübung eingegangen werden (siehe S 79 u f)

neten optischen Erscheinungen insofern zu unterscheiden, als man die Trubungen gröberen Dispersitätsgebiets als Brechungs- oder Spiegelungstrübungen, die des höheren Gebietes als Beugungstrübungen bezeichnet. Typische Kolloide sollten daher wesentlich nur Beugungstrübungen aufweisen, da bei ihnen der Teilchendurchmesser bereits im Gebiet der Lichtwellenlängen liegt. Andrerseits ist auch eine Erörterung der Brechungs- und Spiegelungstrübungen unbedingt notig, da nicht nur viele Übergangssysteme zwischen typisch kolloiden und grober dispersen Systemen bekannt sind, sondern weil Kolloide selbst bei Zustandsänderungen, z. B. bei der Koagulation, Stadien von geringerer Dispersitat und dementsprechend Zustande mit Brechungs- und Spiegelungstrubung durchlaufen. Andrerseits ist natürlich auch der Übergang zwischen diesen zwei Arten der Trübung kein absolut scharfer, da auch gröbere Teilchen Licht abbeugen, wennschon in relativ geringerem Maße verglichen mit dem von ihnen gebrochenen und reflektierten Lichte, und umgekehrt.

In ganz ahnlicher Weise laßt sich auch von vornherein ein Maximum der Trubungsstarke bei gewissen Konzentrationen resp. eine Abnahme der Trubungsstarke bei ganz extrem hohen Konzentrationen voraussehen. Stellt man sich namlich eine so dichte Lagerung der dispersen Phase vor, daß die vom Dispersionsmittel ausgefullten Zwischenraume ihrerseits Lichtwellendimensionen erreichen, so muß die Intensitat des an diesen Spalten abgebeugten Lichtes abnehmen, falls diese Zwischenraume noch kleiner werden und z. B. die Molekulardimensionen erreichen, ganz analog der Abnahme des Beugungslichtes bei abnehmenden Dimensionen kolloiddisperser Phasen. Auch fur diese theoretische Schlußfolgerung scheinen experimentelle Belege vorhanden zu sein (siehe weiter unten).

Die experimentelle Trennung und Einzelbestimmung der Wirkungsgroße dieser drei Hauptfaktoren: Brechung, Spiegelung und Beugung erscheint als ein ziemlich verwickeltes Problem, das in eingehenderer Weise bisher noch nicht in Angriff genommen worden ist. Über die Variation des Polarisationszustandes des von verschieden großen Teilchen ausgesandten Lichtes siehe Kap. 4.

§ 3. Spezielles über Trübungserscheinungen nichtmetallischer Dispersoide.

1. Experimentelles über Trübung kolloider (nichtmetallischer) Systeme. Zeitliche Variationen der Trübungsstärke.

Die erste Erfahrung, die eine experimentelle Beschäftigung mit der Trübung kolloider Systeme zeitigt, ist die Erkenntnis der großen spontanen oder zeitlichen Variabilität derselben. Man beobachtet sowohl Zunahmen wie Abnahmen der Trübung, häufiger die ersteren als die letzteren Variationen. Dies rührt daher, daß die häufigsten spontanen Veränderungen in Kolloiden Koagulationsvorgänge sind, d. h. Teilchenvergrößerungen. Da nämlich innerhalb des kolloiden Gebietes und innerhalb des der feineren Dispersionen die Trübungsstärke noch zunimmt mit wachsender Teilchengröße (etwa bis zu einem Durchmesser der Teilchen von 0.7 μ, entsprechend der Wellenlänge des roten Lichtes), so sind diese Koagulationsvorgänge in der Regel von Verstärkungen der Trübung begleitet. Eine solche spontane Trübungszunahme zeigen z. B. sehr feine Kolophoniumsuspensionen, wie nachstehende Versuchsreihen von J. Friedländer (l. c.) dartun[1])

Tab. 1

Zunahme der Trübungsstärke von Kolophoniumsuspensionen mit der Zeit (nach J. Friedländer)

Versuch I		Versuch II	
Alter	Trübungsstärke	Alter	Trübungsstärke
7 Minuten	0.0128	10 Minuten	0.0123
9 „	0.0132	45 „	0.0129
11 „	0.0132	1 Stunde 30 Min	0.0134
14 „	0.0132	17 Stunden	0.0154
40 „	0.0139	41 „	0.0157
3 Stunden 40 Min	0.0149	45 „	0.0172
5 Stunden	0.0154	48 „	0.0172
21 „	0.0172	66 „	0.0176
28 „	0.0176	73 „	0.0176

[1]) Friedländer maß die „Durchsichtigkeit“, die er proportional der Höhe eines Flüssigkeitszylinders von der Lichtdurchlässigkeit 1 setzte. Für obige Tabelle wurden die reziproken Werte

$$\frac{1}{\text{Durchsichtigkeit}} = \text{Trübungsstärke}$$

berechnet.

Man sieht (Fig. 2, S. 24) wie die Trubungsstarke kurz nach der Herstellung der Systeme stark ansteigt, um allmählich annahernd konstant zu werden. Es ist wahrscheinlich, daß bei noch langerem Stehen, d h. vollzogener Koagulation, die Trubungsstärke wieder abnimmt, so daß hier an ein und demselben System eine Kurve mit einem Trübungsmaximum zu beobachten sein wurde[1])*).

Ahnliche Verstärkungen der Trübung kann man sehr haufig auch beim Altern frisch hergestellter eigentlicher Kolloide beobachten. Schon M. Faraday[2]) hat, um ein Beispiel fur diese Erscheinung bei Suspensoiden anzufuhren, dies bei Goldsolen festgestellt Sehr interessante Trubungsverstarkungen beim Altern mehr emulsoider Kolloide sind z. B. von E. Fouard[3]) beobachtet worden Sein Versuchsmaterial war sog. „losliche", richtiger durch kurze Saurebehandlung und

---

[1]) Der Gang der gezeichneten Kurven laßt an die rechnerische Darstellbarkeit der Trubungszunahme durch eine einfache Geschwindigkeitsgleichung, z B durch die Newtonsche $\frac{dx}{dt} = k\ (M - x)$ denken, wobei x die Trubungsstarke (resp. ihr reziproker Wert. die Durchsichtigkeit), t die Zeit und M das Maximum der Trubung bedeutet. Allerdings ergibt eine vorlaufige Prufung der Friedlanderschen Zahlen etwa nach der Integrationsform

$$\frac{\log (M - x_1) - \log (M - x_2)}{4343\ (t_2 - t_1)} = K$$

oder nach der Form

$$\log \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{1}{t_2 - t_1} = \cdot 4343\ K$$

oder schließlich nach der einfachsten Gleichung

$$\frac{\log x - \log x_0}{t} = 4343\ K_2$$

keineswegs die gewunschte „Konstante" Eher erscheint eine Exponentenformel $x = k\ t^m$ gultig zu sein Indessen sind fur eine solche Berechnung die Friedlanderschen Messungen noch viel zu roh, wie unmittelbar schon aus der Betrachtung der Zahlenreihen hervorgeht

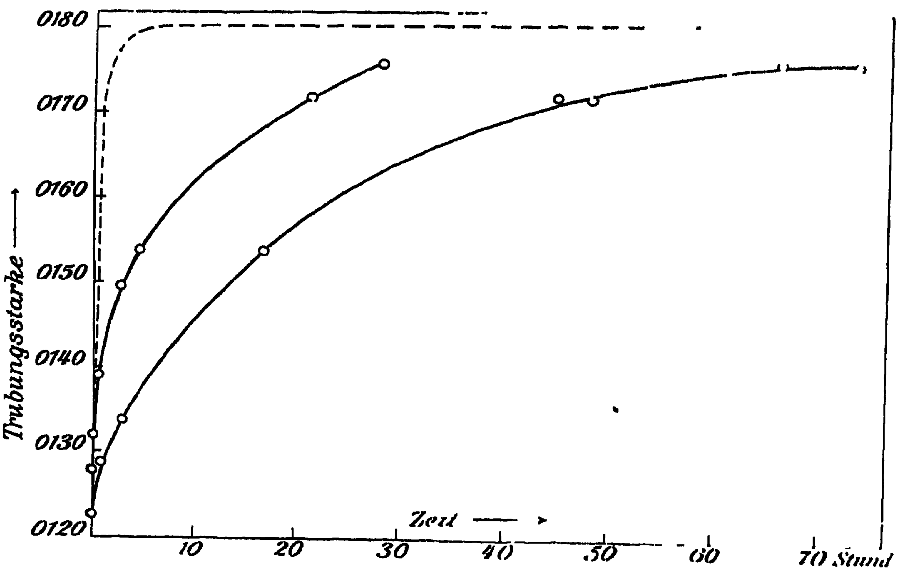
*) Zus b d Korr In einer kürzlich erschienenen Arbeit uber die Trubungserscheinungen von Salmiaknebeln findet F. Herxheimer (Physik Zeitschr. 13, 1106, 1912) ebenfalls eine zeitliche Unbestandigkeit der Trubungsstarke, und zwar in der Tat mit einem Maximum bei mittlerem Alter und vermutlich mittlerem Dispersitatsgrade

[2]) M Faraday, Philos. Mag (4) 14, 515 (1857).

[3]) E. Fouard, L'état colloidal de l'amidon Laval 1911.

intensives Auswaschen kolloid dispergierte Stärke[1]). Die anfänglich fast rein durchsichtige Lösung wird zunächst spontan trüb bei längerem Stehen. Diese Trübung verschwindet bei Temperaturerhöhung und kehrt zurück bei Abkühlung. Genauere Untersuchungen über den Einfluß von Elektrolyten auf diese zeitliche Variation der Trübungsstärke scheinen nicht vorzuliegen; doch gibt E. Fouard an, daß eine mit $\frac{n}{10}$

Fig. 2.



Zunahme der Trübungsstärke von Kolophoniumsuspensionen mit der Zeit (nach Versuchen von J. Friedländer)
(Die gestrichelte Kurve veranschaulicht schematisch und in vergrößertem Maßstabe das Verhalten kritischer Flüssigkeitsgemische.)

H_2SO_4 versetzte 5proz. ursprünglich durchsichtige Stärkelösung bei 12stündigem Aufenthalt im Eisschrank das Aussehen von Porzellan angenommen hatte.

---

[1]) Dieses (sowie übrigens auch einige andere) Verfahren zur Herstellung „löslicher“ Stärke erinnert stark an die sog. „Anätzungsmethoden“ zur Herstellung kolloider Lösungen; eine Heranziehung der dort gewonnenen Gesichtspunkte zur weiteren Behandlung des Problems der „löslichen“ Stärke erscheint in mehrfacher Hinsicht von Interesse.

Eine streng quantitative Untersuchung dieser zeitlichen Variationen bei eigentlichen Kolloiden steht noch aus. Ihre Angriffnahme kann nicht dringend genug empfohlen werden, da die Feststellung der quantitativen Variationen der Trübung z. B. bei Elektrolytzusatz vermutlich wesentliche Beiträge zur Kenntnis der Kinetik der kolloiden Zustandsänderungen zu liefern vermag. Die Wichtigkeit aber gerade der Kinetik der Zustandsänderungen leuchtet ein, wenn man sich überlegt, daß noch heute z. B. die koagulierende Kraft von Zusätzen fast stets noch durch Konzentrationen, d. h. durch einzelne Punkte, statt durch Konstanten von Geschwindigkeitsgleichungen charakterisiert wird[1]) Beachtlich ist hier auch die relativ einfache Methodik der Trübungsmessung —

Was den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die zeitliche Empfindlichkeit der Trübungsstärke anbelangt, so scheint dieselbe allgemein größer zu sein bei Dispersoiden, die von vornherein relativ wenig dispers sind als bei hochdispersen Systemen. Bei Kolloiden, die schon gleich nach der Herstellung deutlich getrübt sind, pflegt auch die Zunahme der Trübung häufig viel schneller und intensiver einzusetzen als bei solchen, die bei Durchsicht gegen gewöhnliches diffuses Tageslicht klar erscheinen, ohne daß die bisherigen Erfahrungen hier von einer festen Regel sprechen lassen Hiermit stimmt auch der Befund von J Friedländer (l c) überein, nach dem die Trübung der zweifellos außerordentlich hochdispersen kritischen Flüssigkeitsgemische stabil ist So fand dieser Autor für ein kritisches Isobuttersäure-Wassergemisch folgende Werte

Zeit	Temperatur	Durchsichtigkeit
20 Minuten	2 522	119
15 Stunden	2 522	111
13 „	2 522	113
42 „	2 530	120
43 „	2 519	109

d h. also nur sehr wenig variierende Zahlen. Allerdings aber (und dies erscheint bei der vom Verfasser oft betonten Analogie zwi-

[1]) Siehe hierzu Wo Ostwald, Grundr d. Kolloidchem 1. Aufl 1909, S. 267ff Die neuere Entwickl d. Kolloidchemie, 1912, S 18; Koll.-Zeitschr 12, 218 (1913)

schen kritischen Flüssigkeitsgemischen und emulsoiden Kolloiden von besonderm Interesse) setzt auch die Trübung bei kritischen Gemischen nicht momentan ein, sobald z. B. die Nähe des Sättigungspunktes erreicht ist. Auch „das Entstehen der kritischen Trübung ist eine, wenn auch auf etwa 5 Sekunden beschränkte Zeiterscheinung" (J. Friedländer, l. c. 390). Der Einfluß der Zeit auf die Trübungsstärke bei kritischen Flüssigkeitsgemischen ist also insofern prinzipiell gleich dem z. B. auf die spontane Trübung von Kolophoniumsuspensionen oder von kolloider Stärke, als auch hier eine Kurve von derselben allgemeinen Gestalt durchlaufen wird wie bei letzteren Systemen. Nur steigt dieselbe außerordentlich steil an, um dann ebenfalls plötzlich horizontal zu werden, wie das in Fig. 2 schematisch durch die gestrichelte Linie veranschaulicht wird.

Die Lichtdurchlässigkeit schließlich maximal disperser, also molekularer Systeme pflegt man als völlig konstant zu betrachten, wenn schon über den Umfang dieser Konstanz nähere Untersuchungen sehr erwünscht wären angesichts der erstaunlichen Befunde von W. Spring[1]) über zeitliche optische Veränderungen gewöhnlicher Salzlösungen (siehe weiter unten den Abschn. über das Tyndallphänomen).

2. Experimentelles über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Trübungsstärke nichtmetallischer Dispersoide.

Genaue Messungen über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Stärke der Trübung liegen einstweilen nur bei Metallsolen vor (siehe weiter unten). Im allgemeinen weiß man nur qualitativ, daß speziell bei Kolloiden mit steigendem Dispersitätsgrade die Trübung abnimmt. Folgende Tabelle zeigt dies Verhalten z. B. bei von S. Odén[2]) untersuchten Schwefelsolen.

Für den vom Verfasser bereits 1909 theoretisch geforderten[3]) optimalen Einfluß eines mittleren Dispersitätsgrades auf die Trübungsstärke ist ein eindeutiges Beispiel an nichtmetallischen Kolloiden bisher nicht bekannt geworden*). Ein kom-

[1]) W. Spring, Koll.-Zeitschr. 7, 22 (1910).
[2]) S. Odén, Koll.-Zeitschr. 8, 186 (1911).
[3]) Wo. Ostwald, Grundr. d. Kolloidchemie, 1. Aufl. 1909, S. 217.
*) Inzwischen ist tatsächlich ein solches Beispiel am Salmiaknebel von F. Herxheimer gefunden worden (siehe Anmerk. auf S. 23).

plexerer Fall, der vielleicht eine Bestatigung dieses Schlusses darstellt, wird weiter unten besprochen werden (Trubungen bei der Entmischung zweier Flüssigkeiten, siehe S. 31 ff).

Tab. 2.

Trubung und Dispersitätsgrad von Schwefelsolen nach S. Odén.

Dispersitätsgrad (Teilchendurchmesser)	Konzentration in %	Trübung
338 $\mu\mu$	0 043	milchigtrübe bis undurchsichtig
308 $\mu\mu$	1	milchartig
„	0 033	schwach durchsichtig
218 $\mu\mu$	1	milchartig, trübe
„	0 125	schwach durchsichtig
Teilchen noch kleiner	1	trübe Lösung
Starker amikroskopischer Lichtkegel an der ultramikrosk. Sichtbarkeitsgrenze stehenden Teilchen*)	1	im reflektierten Licht schwach trube, im durchfallenden fast klar
Starker Lichtkegel, aber keine einzelnen Teilchen mehr wahrnehmbar	1	im reflektierten Licht sehr schwache Trübung, im durchfallenden klar
Schwacher Lichtkegel, keine wahrnehmbaren Teilchen	1	auch im reflektierten Licht keine Trubung, vollig klar

*) Uber die Bedeutung des ultramikroskopischen „Lichtkegels" siehe weiter unten § 7

3. Experimentelles über den Einfluß der Konzentration auf die Trübung nichtmetallischer Dispersoide. Anomalien.

Wie ohne weiteres plausibel, nimmt zunachst die Trubungsstarke zu mit steigender Konzentration der Dispersoids Dies lehrt die tagliche Erfahrung beim Verdünnen eines getrubten Dispersoids, z B einer Mastixsuspension. Fragt man nach einer naheren quantitativen Beziehung zwischen Konzentration und Trubungsstärke, so ergibt sich bemerkenswerterweise das Fehlen jeder hierauf bezüglichen experimentellen Untersuchung. Zum mindesten hat der Verfasser keine Arbeit finden können, welche sich mit der quantitativen Bestimmung dieser Funktion Trubungsstarke — Konzentration bei dispersen Systemen nicht-

metallischer Art befaßt hätte[1]). Zwar sind von N. Manz[2]) und von A. Lampa[3]) Absorptionsmessungen bei verschiedenen trüben Medien auch bei wechselnden Konzentrationen angestellt worden[4]), doch fehlt bisher nicht nur jede rechnerische Behandlung dieser Messungen, sondern ein Versuch, dieselbe auszuführen, gibt sehr unregelmäßige Resultate — zum Teil wegen der sehr ungenauen Konzentrationsangaben. Es ist daher noch fraglich, ob etwa eine einfache Proportionalität zwischen Konzentration und seitlich zerstreutem Licht besteht oder aber eine Funktion von der Gestalt, wie sie für die normale Absorption des Lichtes gilt (Beersches Gesetz), oder noch eine andere Abhängigkeit. Man könnte geneigt sein, das Konzentrationsgesetz der normalen Lichtabsorption (Beersches Gesetz)[5]), gemäß welchem bei arithmetischer Vermehrung der Konzentration das hindurchtretende Licht in geometrischer Progression geschwächt wird, auch für die Trübung anzunehmen. Indessen gibt die elementare Theorie der Trübung, wie sie weiter oben kurz entwickelt wurde, keineswegs genügende Sicherheit für diesen Schluß, so daß eine experimentelle Entscheidung etwa überflüssig erschiene. Im Gegenteil kann z. B. für die Spiegelungstrübung, deren Betrag u. a. direkt proportional sein muß, der absoluten Oberfläche der reflektierenden dispersen Phase viel eher eine einfache Proportionalität zwischen Trübungsstärke und Konzentration angenommen werden, da die Größe der reflektierenden Oberfläche bei konstantem Dispersitätsgrad der Konzentration proportional ist. Umgekehrt werden wir weiter unten für die Beugungstrübung wiederum eine ganz andere Konzentra-

---

[1]) Für „Seidenpapier" und für „Schreibpapier" ist nach R. Luther (Die chem. Vorgänge i. d. Photographie, Halle 1899, S. 81) „durch Versuche" festgestellt worden, daß bei arithmetischem Wachsen der Schichtdecke (der Blätterzahl) die Lichtintensität in geometrischer Progression geschwächt wird, z. B. wird durch 1 Blatt Seidenpapier die Intensität auf $^2/_3$, durch 2 Blatt auf $(^2/_3)^2$ usw. geschwächt (Beersches Gesetz, siehe oben im Text).

[2]) N. Manz, Spektro-photometr. Untersuch. an trüben Medien. Inaug.-Diss., Marburg 1885.

[3]) A. Lampa, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. 100, II, 730 (1891).

[4]) Siehe Beispiele aus diesen beiden Arbeiten w. u. Kap. 7.

[5]) Genaueres über das Lambert-Beersche Gesetz siehe Kap. 7.

tionsfunktion theoretisch abgeleitet finden. Die experimentelle Bearbeitung dieser Frage an möglichst verschiedenen Dispersoiden mit Berucksichtigung speziell auch des Dispersitätsgrades erscheint noch wichtiger, wenn man bedenkt, daß fur manche der einfachen kolorimetrischen resp. nephelometrischen Meßmethoden der Trubungsstärke eine einfache Proportionalität zwischen Konzentration und Trübungsstarke vorausgesetzt wird.

Von den wenigen indirekten Daten, die hier angeführt werden konnen, seien kurz die Messungen von N Mänz (l. c.) über die „Absorption“ von sehr verdunnter Milch verschiedener Konzentration wiedergegeben. Zu 25 ccm Wasser wurden je 2, 4, 6 Tropfen Milch gegeben Nehmen wir an, die Konzentrationen dieser Systeme verhielten sich wie 1 2 · 3, so betrügen die Intensitaten des durchgelassenen Lichtes nach N. Mänz $\frac{1}{4{\cdot}2}$, $\frac{1}{27{\cdot}9}$ und $\frac{1}{58{\cdot}2}$ des ursprunglichen Lichtes Nach dem Beerschen Gesetz, gemaß welchem gleiche Konzentrationszunahmen jeweils nun den gleichen Bruchteil absorbieren mussen, sollten diese drei Zahlen sich verhalten wie $\frac{1}{4{\cdot}2} : \frac{1}{(4{\cdot}2)^2} : \frac{1}{(4{\cdot}2)^3}$ resp. die folgenden Werte haben $\frac{1}{4{\cdot}2}$, $\frac{1}{17{\cdot}6}$ und $\frac{1}{73{\cdot}9}$. Wie man sieht, ist hier nur eine ungefahre Übereinstimmung der Großenordnung, aber nicht mehr vorhanden

Im gleichen Sinne wie mit der Konzentration variiert die Trubungsstarke naturlich auch mit der Dicke der Schicht, durch welche Licht geschickt wird Und zwar soll nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (siehe hierzu weiter unten Kap. 7) das Produkt aus Schichtdicke und Konzentration stets konstant sein. Aus den Messungen von A Lampa (l c) an Mastixsuspensoiden scheint hervorzugehen, daß auch dieses Gesetz für trube Medien nicht gultig ist. Die Versuche „sprechen dafür, daß das verdunntere Medium starker absorbiert als das dichtere. Ein bestimmtes Urteil laßt sich aber auf Grundlage dieser — — Messungen uber diesen Punkt nicht abgeben“ (A Lampa, l. c)

Daß bei (nichtmetallischen) Kolloiden nicht nur quantitative, sondern sogar qualitative Abweichungen z. B. von der Proportionalitat zwischen Trübungsstarke und Konzentration auftreten konnen, zeigen in uberaus demonstrativer Weise die Unter-

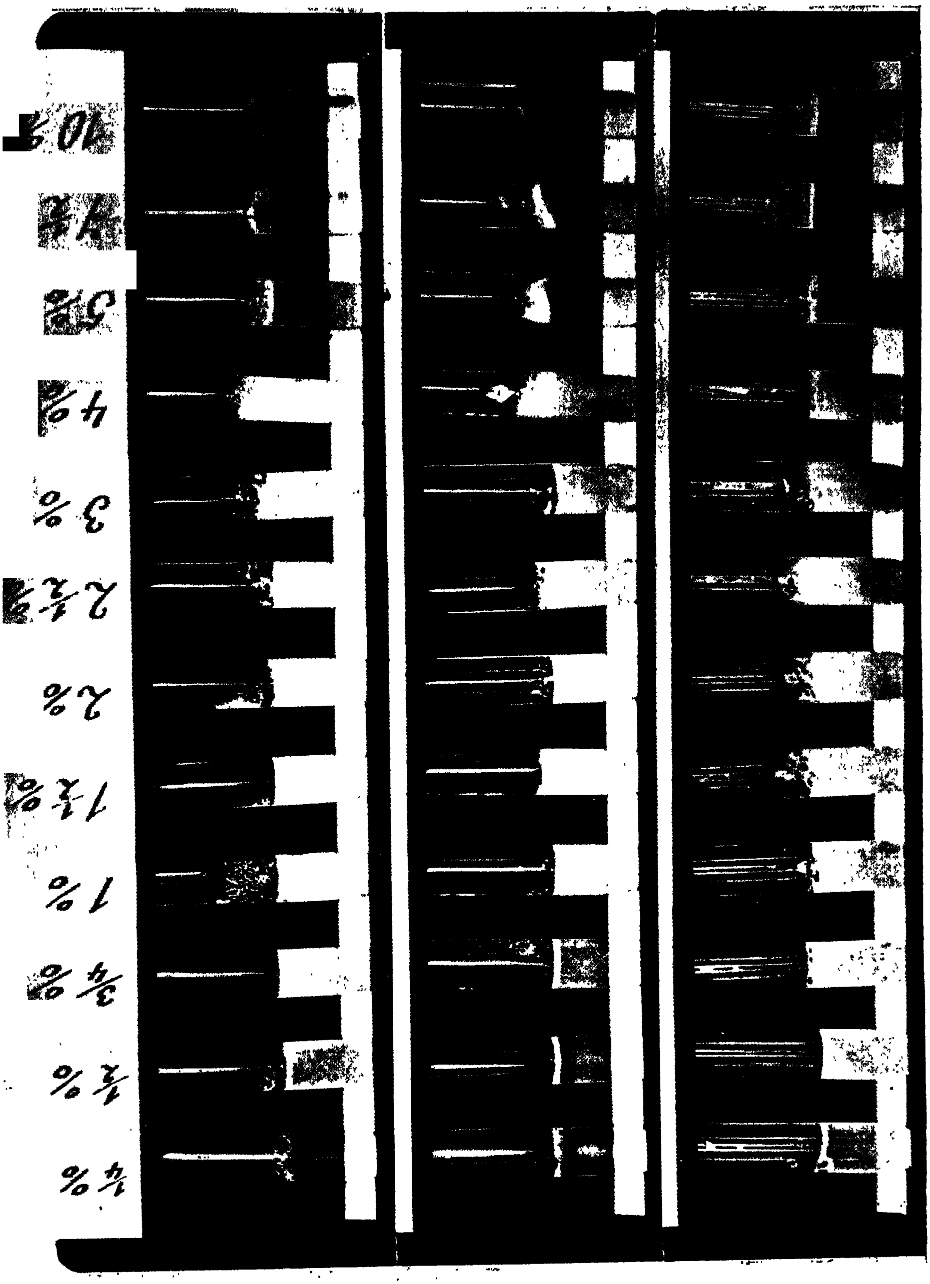
suchungen von Ch. Dhéré[1]) an Gelatinelösungen. Dieser Forscher reinigte zunachst (in Gemeinschaft mit M. Gorgolewski) Gelatinepräparate in besonders hohem Maße (bis auf einem Aschengehalt von weniger 0.05 %), wobei ein als „Elektrodialyse" bezeichnetes Verfahren sich als besonders wirksam erwies[2]). Je weiter nun diese „Entmineralisierung" fortschritt, um so trüber sah das erhaltene Gelatinepräparat aus, wobei eine etwaige hydrolytische Zersetzung usw. nach besonderen Versuchen der Autoren nicht in Frage kam. Ganz besonders bemerkenswert war aber der Umstand, daß diese Trübung variierte mit der Konzentration, und zwar nicht symbat oder antibat derselben, sondern mit einem ausgesprochenen Maximum bei gewissen mittleren Konzentrationen Tafel I zeigt drei solche Serien; die erste stellt das Verhalten einer maximal gereinigten Coignet-Gelatine, die zweite das einer nicht völlig gereinigten Grübler-Gelatine und die dritte das optische Verhalten des letzteren Gelatinepraparates ebenfalls in maximal gereinigter Form dar[3]). Die Gelatinekonzentration variiert in allen drei Serien von 1/4 10 % Es ergibt sich, daß ungefähr bei einem Gehalt von 2 % ein Maximum der Trübung vorhanden ist, das durch ein milchweißes Aussehen und vollige Undurchsichtigkeit bei der gegebenen Schichtdicke gekennzeichnet wird. Diese Trübung nimmt nach beiden Seiten ab, derart, daß die dargestellten Endkonzentrationen (1/4 und 10 %) praktisch überhaupt keine Trübung mehr erkennen lassen Sodann zeigen die Figuren die bereits erwahnte Tatsache, daß die Trübungsstarke absolut genommen um so größer wird, je weitgehender die Entfernung der mineralischen Bestandteile gegluckt ist; man vergleiche insbesondere die Konzentrationen 1/2, 3/4 und 3 % der beiden unteren Serien, welche beide Grubler-Gelatine darstellen[4]).

[1]) Ch Dhéré, Journ. Path. gén. 12, 646 (1910); 13, 157 (1911).

[2]) Das Verfahren bestand kurz in einer Elektrolyse der Gelatine bei durchströmendem Leitfähigkeitswasser in Jenaglasgefäßen.

[3]) Prof Ch. Dhéré war so liebenswurdig, dem Verfasser Originalklischees zur Verfugung zu stellen.

[4]) Gewöhnliche, nicht oder nur wenig gereinigte Gelatine zeigt die Erscheinung ebenfalls, obschon viel schwächer, wie der Verf. seit langem aus eigner Erfahrung weiß. An durch ca. 2—3 tägiges Waschen in destilliertem Wasser gereinigter Gelatine von E. Merck (pro anal.) hat der Verfasser den Effekt schon ausgezeichnet sehen können.

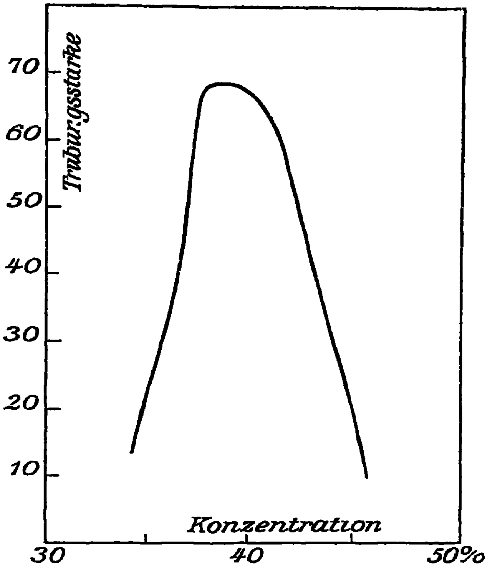


Einfluß der Konzentration auf die Trübung von Gelatine-Solen, nach Ch. Dhéré.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Die vorstehend beschriebene Erscheinung erscheint so seltsam, daß man der Meinung sein könnte, hier einen ganz vereinzelten Fall vor sich zu haben. Tatsächlich existiert nun ein äußerst interessantes Analogon bei einer Klasse von Dispersoiden, deren engste Verwandtschaft mit den Kolloiden von der Art der Gelatine der Verfasser schon seit längerer Zeit nachdrücklichst zu betonen sich bemüht hat. Auch die kritischen Flussigkeitsgemische weisen nach den Messungen von J. Friedlander (l. c.) bei mittleren

Fig. 3



Abhangigkeit der Trübungsstarke bei kritischen Isobuttersaure-Wassergemischen von der Konzentration nach J. Friedländer.

Konzentrationen ein absolutes Maximum der Trubungsintensitat auf. Als Beispiel sei eine Messungsreihe uber Isobuttersaure-Wasser wiedergegeben, welche die Abhängigkeit der Trübungsstärke bei variierenden Konzentrationen des Gemisches wiedergibt in der gleichen Entfernung von 0.04° vom Sättigungspunkte[1]) (siehe Tab. 3 und Fig 3)

[1]) Beim „Sättigungspunkt" verschwindet die Trubung vollig. Die Kurven in weiteren Entfernungen vom Sattigungspunkt zeigen den-

Tab. 3.

Abhängigkeit der Trübungsstärke bei kritischen Isobuttersäure-Wassergemischen von der Konzentration (nach J. Friedländer)

Konzentration des Gemisches in % Isobuttersäure	Beobachtungstemperaturen Sättigungspunkt plus 0.04° (Beckmann-Thermometer)	Trübungsstärke
34.06%	2.483°	1.3
36.44%	2.492°	41
38.29%	2.481°	69
41.30%	2.404°	59
45.37%	2.204°	10

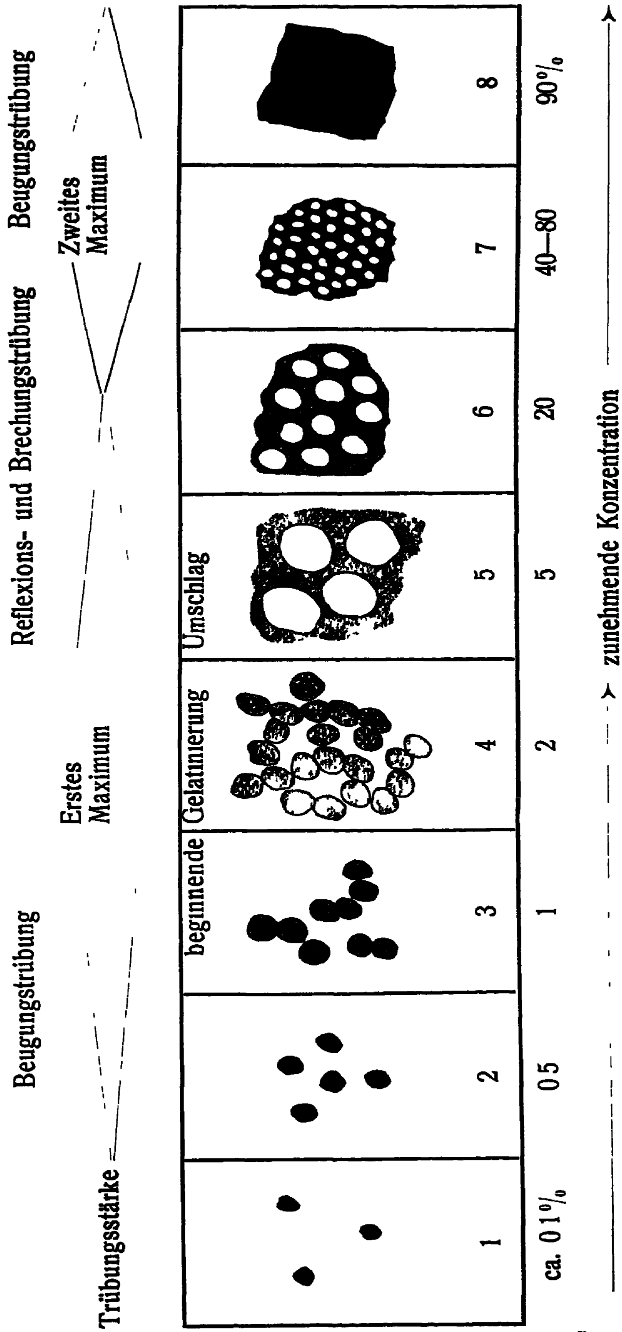
Die Kurve weist ein ausgesprochenes Maximum auf in der Nähe einer Isobuttersäurekonzentration von ca. 38%. Dies ist die sog. **kritische** Konzentration, d. h. die Zusammensetzung, von der ab bei **höherer** Temperatur vollständige Mischbarkeit von Isobuttersäure und Wasser eintritt.

Was nun die Theorie dieser interessanten Erscheinungen anbetrifft, so konnte man zunächst auf Grund der Erörterungen über die Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad und Brechungs-, Reflexions- und Beugungstrübung vermuten, hier eine experimentelle Bestätigung des dort theoretisch abgeleiteten Trübungsmaximums vor sich zu haben. Man konnte annehmen, daß mit steigender Konzentration z. B. der Gelatinelösung die dispersen Teilchen nicht nur zahlreicher, sondern auch größer würden, und daß bei einer Konzentration von ca. 2% die Teilchengröße ungefähr Lichtwellendimensionen erreicht hatte. Nach links zu (siehe Taf. I und Fig. 4) würde dann die abnehmende Trübung der **Beugungs**trübung, nach rechts der **Brechungs**- resp. **Spiegelungs**trübung entsprechen. Ganz analoge Vorstellungen konnte man für das Trübungsmaximum der kritischen Flüssigkeitsgemische entwickeln. Daß nun speziell im ersteren Falle eine Vergrößerung der Teilchen mit steigender Konzentration stattfindet, erscheint in mehrfacher Hinsicht sichergestellt. Nicht nur das allgemeine Verhalten sog. „kon-

selben grundsätzlichen Verlauf; nur wird das Maximum natürlich um so weniger ausgesprochen, je weiter man sich aus dem kritischen Gebiet entfernt.

Fig 4

Schema der Trubung von Gelatinesolen mit der Konzentration.



zentrationsvariabler Dispersoide"[1]), zu denen mit größter Wahrscheinlichkeit auch Gelatine gehört, sondern z. B. auch die beschriebene Verstärkung der Trübung bei Dispersitätsverringerungen, z. B. beim Altern der kolloiden Stärke (E. Fouard) und anderer Kolloide spricht für die Sicherheit dieses Schlusses. Als eine ganz besonders günstige Bestätigung der Richtigkeit dieses Schlusses kann ein Resultat kürzlich erschienener ultramikroskopischer Untersuchungen an Gelatinelösungen von W. Bachmann[2]) angeführt werden. Dieser Forscher fand tatsächlich, daß die größten und am intensivsten leuchtenden Teilchen in (ungereinigten) Gelatinelösungen von 1—2% gleichzeitig mit dem makroskopischen Trübungsmaximum auftraten, und daß die Teilchen sowohl bei höhern als auch bei niedern Konzentrationen weniger deutlich wurden. Ob auch bei kritischen Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Punktes eine Verringerung des Dispersitätsgrades stattfindet[3]), läßt sich einstweilen noch nicht entscheiden[4]). Indessen ist zunächst offensichtlich, daß neben den Variationen des Dispersitätsgrades auch noch andere Faktoren mit der Konzentration variieren, in erster Linie die Zahl der dispersen Teilchen resp. ihre Konzentration. Auch sie nimmt vermutlich in beiden Fällen zu. Weiterhin ändert sich aber auch der physikalische Zustand der Teilchen, zum wenigsten bei der Gelatine, wie daraus hervorgeht, daß Lösungen der Dhéréschen Präparate von mehr als 1% Gehalt bei Zimmertemperatur allmählich gelatinierten, während in den verdünnteren Lösungen (<1%) bei nur wenig niedrigerer Temperatur (1°—0°) inter-

---

[1]) Siehe Wo. Ostwald, Grundr. d. Koll. 3. Aufl. 1912, S. 301 f.

[2]) W. Bachmann, Z. f. anorg. Chem. 73, 125 (1912), ausführl. Autoref. Koll.-Zeitschr. 9, 312 (1911).

[3]) Die molekularkinetische Auffassung von M. von Smoluchowski (l. c.) führt zu dem Schlusse, daß in der Nähe des kritischen Punktes der Wert der mittleren Dichtedifferenzen an verschiedenen Stellen des Systems bei weitem am größten ist. Eine Auswertung dieser Theorie auf die Dimensionen dieser Raumteile abweichender Dichten im kritischen Gebiet ist bisher noch nicht unternommen worden (siehe W. H. Keesom, Ann. d. Physik 35, 595, 1911; Wo. Ostwald, ibidem 36, 848 (1911).

[4]) Hier wäre eine ultramikroskopische Untersuchung mit dem Kardioid-Ultramikroskop sehr erwünscht (siehe W. von Lepkowsky Z. f. physik. Chem. 75, 608, 1910).

essanterweise ein flockiger Niederschlag entstand (Ch. Dhéré, l. c. 161). Es treten also je nach der Konzentration Zustandsänderungen auf, die deutlich eine Variation der physikalischen Beschaffenheit der dispersen Phase mit der Konzentration erkennen lassen: bei mittlerer Konzentration muß die disperse Phase als wasserreicher (stärker hydratisiert, stärker emulsoid, lyophil oder verflüssigt) angenommen werden als bei niedrigen Konzentrationen. Auf dies Verhalten „komplexer" Dispersoide ist a. a. Orten[1]) ausführlich eingegangen worden, so daß hier ein Hinweis genügen möge. Immerhin bleibt angesichts der großen Zahl mitwirkender Faktoren einstweilen fraglich, ob das in Fig. 4 dargestellte Schema der Gelatinetrubungen in Abhangigkeit von ihrer Konzentration vollstandig der Wirklichkeit entspricht, vorerst moge es nur als theoretisches Bild betrachtet werden

Uber die Bedeutung des zweiten Trubungsmaximums siehe den folgenden Abschnitt.

4. Trübungserscheinungen bei Zustandsänderungen von Kolloiden.

Schon an mehreren Stellen bei der Besprechung der zeitlichen Variationen der Trubung wie auch im vorangehenden Abschnitt sind kolloide Zustandsanderungen, insbesondere also Anderungen des Dispersitatsgrades zur Erklarung herangezogen worden. Dies ist ohne weiteres einleuchtend, da die Trubungsstarke ja wesentlich vom Dispersitatsgrade abhangt. Speziell ist auch schon S. 22ff. auf die besonders häufigen Trübungszunahmen bei der Koagulation von

[1]) Zur Erlauterung von Fig 4 sei noch folgendes bemerkt Mit der Starke der Schattierung wachst die Konzentration, letztere nimmt mit andern Worten nach beiden Seiten hin zu Dem Gelatinierungsvorgang (Bild 3—5) sind die Hardyschen Untersuchungen mit Extrapolation auf großere Dispersitatswerte zugrunde gelegt worden, siehe des Verf. Grundr 1 Aufl. S. 347ff, daselbst auch naheres uber den Umschlag (Bild 4 und 5), bei dem die vorher disperse konzentrierte Gelatinephase verschmilzt und zum Dispersionsmittel wird Bis zum ersten Maximum sind die dispersen Teilchen kleiner als die Lichtwellenlänge, desgleichen die dispersen waßrigen Tropfchen bei sehr hohen Konzentrationen (Bild 7). Dies ist auch das Gebiet der typischen „Wabenstruktur". Bild 8 soll eine lufttrockne feste Gelatine darstellen. Weiteres uber die Theorie der Gelatinierung muß in den Lehrbuchern der Kolloidchemie eingesehen werden, ferner in § 8.

Kolloiden verwiesen und die Notwendigkeit ihrer systematischen Untersuchung hervorgehoben worden. Aber auch die entgegengesetzten Vorgange, die Lösungs- und Peptisationserscheinungen bieten nicht weniger interessante Trübungsphanomene. So hat wohl jeder, der eine konzentrierte Kongorotlösung mit kaltem Wasser angesetzt hat, bemerkt, daß das System nicht nur im ersten Augenblick, sondern oft noch eine halbe Stunde später trotz andauernden Schüttelns deutlich trüb erscheint, und erst nach längerem Stehen oder aber erst beim Erhitzen eine makroskopisch völlig klare Färbung bei Durchsicht annimmt. Die Abnahme dieser und ähnlicher Trübungen mit der Zeit sind namentlich bei Verwendung von Temperaturen unter 15° durchaus meßbar. Derartige Bestimmungen konnten interessante Beiträge zur Kinetik der kolloiden Dispersionsprozesse liefern.

Einen besonders komplexen hierhergehörigen Fall hat C. Benedicks[1]) in bezug auf die Variation der Trübungsstarke untersucht. Es handelt sich um die Erscheinungen, die bei der Entmischung eines (nicht kritischen) Phenol-Wassergemisches eintreten, falls dasselbe unter die Sattigungstemperatur abgekühlt wird. In diesem Falle entsteht zunachst aus dem molekulardispersen System ein groberes Dispersoid, durchlauft sukzessive alle Dispersitatsgrade, um schließlich spontan (oder, wie bei dem Versuch von Benedicks, mit Hilfe geeigneter Koagulatoren, z. B $MgSO_4$), grob dispers und makroheterogen zu werden, zu koagulieren. Wie nebenstehende Fig 5 zeigt, durchlauft bei diesem Doppelprozeß auch die Trubungsstarke ein ausgesprochenes Maximum. Diesem Maximum entspricht vermutlich einmal die großte Konzentration der dispersen Phase (Teilchenzahl pro Volum), andrerseits der optimale Dispersitatsgrad der sich ausscheidenden Phase, bei dem gemäß den Erorterungen auf S. 20 sowohl Beugungs- wie Brechungs- und Spiegelungstrubung ihr Maximum haben.

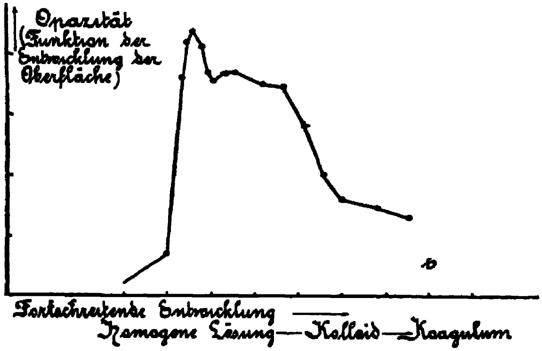
Weiterhin lassen sich aus den oben zitierten Untersuchungen von Ch. Dhéré über die Trubungserscheinungen gut gereinigter Gelatine interessante Einzelheiten anführen, die für den großen Einfluß von Zustandsanderungen auf diese Phanomene hinweisen. Wie erwahnt, entsteht die Trübung

---

[1]) C. Benedicks, Koll.-Zeitschr. 7, 294 (1910).

von Gelatinelösungen erst bei Entfernung von Elektrolyten; umgekehrt laßt sie sich durch Zusatz von Elektrolyten abschwächen resp. fast völlig rückgängig machen, und zwar erweisen sich bei Verwendung äquimolekularer Lösungen Neutralsalze verhaltnismaßig wenig aktiv im Gegensatz zu Sauren und Alkalien. Von letzteren genügen Spuren zur Verminderung oder Beseitigung der Trübung[1]). Der Einfluß der Temperatur äußert sich darin, daß allgemein die Trübungsstärke zunimmt mit sinkender Temperatur. So erscheinen bei 30° die Dhéréschen Gelatinelösungen unab-

Fig.



Variation der Trubungsstarke bei Phenolwassergemischen wahrend der Entmischung, nach C. Benedicks.

hangig von ihrer Konzentration fast vollig klar; erst bei niedrigeren Temperaturen, z. B. bei 15°[2]) treten die Trubungsphänomene auf. Umgekehrt verschwindet die Trubung beim Erhitzen, obschon die Anderungen in bezug auf Geschwindigkeit und Umfang nicht vollig reversibel sind — Es ist wahrscheinlich, daß die klarenden Wirkungen kleiner Elektrolytzusätze in der Ionisierung der Gelatine, die nach Wo Pauli u. a. gleichzeitig eine Vermehrung von Hydratation zur Folge hat, bestehen (siehe hieruber z. B. des Verf Grundr 3 Aufl 1912, S. 214 ff.). Durch Vermehrung des Wassergehalts aber der dispersen Phase wird offenbar der Unterschied der Brechungs-

1) Die große Empfindlichkeit der Trubung gegen Alkali macht insbesondere den Gebrauch von Jenaglas notwendig.

2) Bei dieser Temperatur sind die Photographien auf Tafel I aufgenommen worden.

indices und damit die Intensität der Trübung verringert. Der klärende Einfluß höherer Temperatur kann sowohl in einer Vermehrung der Ionisation als auch in Verringerungen des Dispersitatsgrades, sodann in einer Annäherung in der Zusammensetzung von disperser Phase und Dispersionsmittel bestehen.

Auch spezifische Einflüsse von Elektrolyten lassen sich bei den Trübungserscheinungen speziell solchen der Eiweißlösungen nachweisen. So erscheinen z. B. (namentlich bei etwas höhern Temperaturen) die Lösungen von Kaseïn in den Hydroxyden der Alkalimetalle und des Ammoniums praktisch klar, nicht jedoch die Lösungen in Erdalkalien (W. A. Osborne)[1]. Die Erdalkali-Trübungen verschwinden (reversibel) bei 35—40°. Daß in diesen Fällen wesentliche Unterschiede in den Zustandseigenschaften der Sole parallel gehen mit ihren Trübungserscheinungen, wird u a. auch dadurch gezeigt, daß die truben Sole gefallt werden durch Adsorbentien und beim Filtrieren durch Tonfilter, die klaren Sole dagegen nicht Ganz allgemein werden Eiweißlosungen kaum irgendwelche wesentliche Zustandsanderungen durchmachen können, ohne daß nicht auch begleitende Variationen in der Trubungsstärke mit feineren Meßmethoden festzustellen waren. Es sind daher umgekehrt quantitative Trubungsbestimmungen vermutlich sehr geeignet als Maßstab solcher Zustandsanderungen.

Diese Trubungsphanomene an Eiweißlosungen[2]) sowie insbesondere auch der von C. Benedicks untersuchte Fall legen es nahe, daß speziell die Zustandsänderungen emulsoider und solvatisierter Systeme ein Gebiet darstellen, in dem besonders mannigfaltige Trubungserscheinungen zu beobachten sind Die große Rolle dieser Phanomene gerade bei Emulsoiden ruhrt daher, daß emulsoide Kolloide sehr häufig keine Eigenfarbe besitzen im Gegensatz zu den vorwiegend intensiv gefarbten Suspensoiden. Man denke z. B. an typische

---

[1]) W. A Osborne, Journ. of. Physiol. 27, 398 (1901).

[2]) Anm. b d. Korr. In einer inzwischen erschienenen Arbeit über die kolloiden Modifikationen der Zinnsäuren gibt W. Mecklenburg (Z. f. anorg. Chem 1912, S. 207ff.) u. a. auch halbquantitative Bestimmungen von Trubungserscheinungen bei verschiedenen Zustandsanderungen Näheres siehe Ende des Buches: Nachträge.

Emulsoide wie Gelatine, Agar, Kieselsäure, die meisten Eiweißlösungen usw. Hier tritt häufig an Stelle von Farbvariationen, wie wir sie weiter unten bei Suspensoiden kennen lernen werden, eine Änderung der Trubungsstärke auf, falls Zustandsänderungen spez. Variationen von Hydratations- und Dispersitatsgrad vorkommen. Obwohl nun für das nähere Verständnis zwischen Trubung und Zustandsanderungen eine eingehendere Kenntnis des Baues und der allgemeineren Eigenschaften speziell der Gallerten notwendig erscheint — eine Voraussetzung, die hier nur durch den Hinweis auf die Lehrbücher der Kolloidchemie ersetzt werden kann —, so sollen doch die betreffenden optischen Erscheinungen hier beschrieben werden, z. T. darum, weil in manchen Fallen die Veranderungen der Durchsichtigkeit zur Zeit das wichtigste Merkmal darstellen, das wir zur Charakterisierung der betreffenden Vorgänge kennen.

5. Trübungserscheinungen beim Gelatinieren und Quellen.

Beim Gelatinieren, d. h. bei der Gallertbildung, die in von Fall zu Fall variierendem Maße bei Abkühlung solvatisierter Kolloide eintritt, ist z. B. von E. Fouard[1]) bei kolloider Starke und von Ch. Dhéré[2]) bei gereinigten Gelatinepraparaten regelmaßig eine Verstarkung der Trubung beobachtet worden. Und zwar tritt dieser Effekt um so schneller ein, je tiefer die Temperatur ist. In der Nahe von 0° geben beide Systeme (bei genugender Konzentration usw.) milchweiße, in großern Stucken vollig undurchsichtige resp. nur „durchscheinende, porzellanartige“ Gallerten. Erwarmt man umgekehrt die Gallerten, so findet mit der Verflussigung wiederum in beiden Fallen eine Abnahme der Trübung statt. Ebenfalls sowohl bei Gelatine wie bei Starke verlauft aber letzterer Vorgang nicht vollig symmetrisch. Bei mehrmaligem Erhitzen und Abkuhlen nimmt z. B. die Trubung bei Erwärmen schon bei niederer Temperatur ab als bei dem frischen Praparat. Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Erhitzung und Abkuhlung von Einfluß auf das Resultat. Es handelt sich hier um Beispiele der namentlich bei solvatisierten

1) E. Fouard, L'Etat coll. de l'amidon. Laval 1911, S. 42ff.

2) Ch. Dhéré, Journ. phys. path. gén. 13, 161 (1911).

Kolloiden so häufig anzutreffenden Erscheinungen der Nachwirkung oder Hysteresis.

Analog wie bei der Gelatinierung treten auch bei der Quellung lufttrockner oder doch nur wenig wasserhaltiger Gallerten Trübungsphänomene auf. Derartige Erscheinungen sind zunächst wieder an Gelatine, und zwar sowohl an unreinen wie an weitgehend demineralisierten Präparaten beobachtet worden. So gibt z. B. O. Butschli[1]) an, daß trockene Gelatine, Eiweiß, Agar usw., beim Aufquellen in Wasser deutlich, wenn auch schwach weißlich trube wird. Dies ist eine Beobachtung, die jederzeit, z. B. auch mit gewohnlichen Leimtafeln bestatigt werden kann: die vorher durchsichtig gelb oder braun gefärbte Tafel ist nach den Quellen in reinem Wasser ausgesprochen schmutzig trüb. Noch deutlicher wird dieser Effekt, wenn man nur die eine Halfte der Tafel etwa durch Eintauchen in ein halbgefülltes Glas quellen laßt, und dann den gequollenen mit dem nicht gequollenen Teil vergleicht. Bei reineren Gelatinesorten resp. bei dunnern Tafeln leistet eine schwarze Glasscheibe als Unterlage gute Dienste. Aber auch bei der reinsten Dhéréschen Gelatine tritt nach den Angaben dieses Autors deutlich eine Trubung beim Quellen des getrockneten Praparates ein.

„Die demineralisierte Gelatine besitzt nach der Quellung bei 32° eine ausgesprochene Trubung, die sehr stark bei Abkühlung auf Zimmertemperatur wird Auch bei gewöhnlicher und selbst bei niederer Temperatur gequollene demineralisierte Gelatine besitzt eine leichte Trübung, die sich besonders bei starker Beleuchtung zeigt“ (Ch. Dhéré, l c 161). Was die Intensitat dieser Trubung anbelangt, so entspricht dieselbe nach Dhéré der Trübung etwa eines 3proz. Gels bei Zimmertemperatur (siehe Tafel I). Indessen sind Gelatinelosungen von 5% und weniger schon bei 30° flussig, so daß, wie Dhéré sehr richtig bemerkt, zweifellos die Verteilung des Wassers in beiden Fällen nicht dieselbe sein kann.

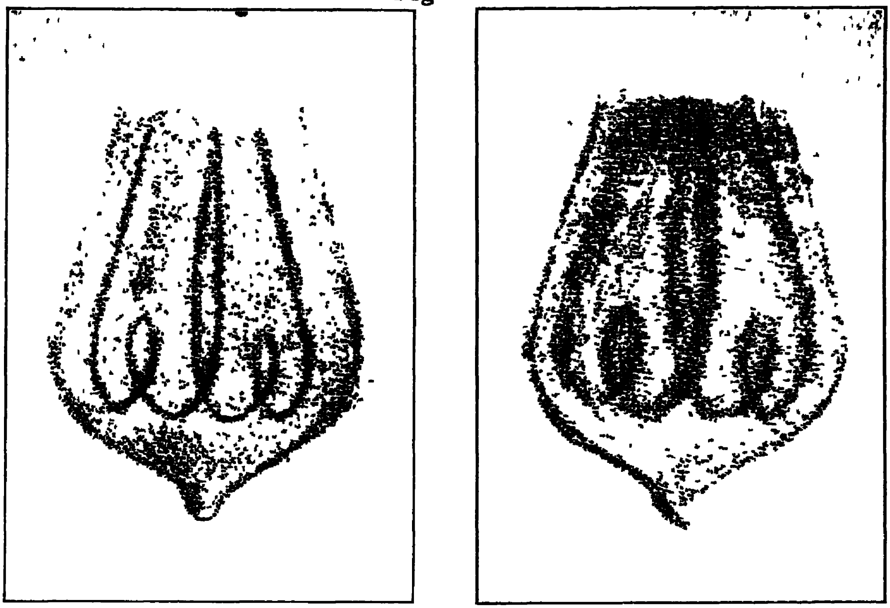
Eine hubsche Demonstration der optischen Anderungen, die bei einem komplizierten Quellungsvorgang stattfinden und die

---

[1]) O Bütschli, Verh. d. nat. med. Ver. Heidelberg. N. F. 5, 43 usw., 1895. Uber d. Bau quellbarer Korper. Abh. d. k Ges d. Wiss. Gottingen, 1896, S. 33.

— wenigstens in den ersten Quellungsstadien — wesentlich in einer Verstärkung der seitlichen Brechung, Spiegelung und Beugung des Lichtes bestehen, ist von M. Samec[1]) gegeben worden. Beobachtet man eine Glühlampe, die in eine bei niederer Temperatur ungequollene Stärkesuspension taucht, mit einer verkleinernden Linse, so erscheinen die Faden der Lampe in scharfen Konturen, wie es Fig. 6 links zeigt. Läßt man nun

Fig 6.



Veranderung der Trubung einer Starkesuspension beim Quellen nach M Samec.

Quellung eintreten, indem man z. B auf 60° erwarmt, so erscheinen plotzlich die Gluhlampenfaden wie angeschwollen, stark verbreitet und unscharf, wie Fig 6 rechts dies zeigt. Es findet mit andern Worten eine Vermehrung der seitlichen Zerstreuung durch Anderung sowohl des Dispersitatsgrades als auch des Brechungsvermögens[2]), der Spiegelung und Abbeugung statt.

[1]) M. Samec, Koll Beih. 3, 129ff (1911)

[2]) Das Brechungsvermogen eines quellenden Korpers gegenuber einem andern Medium nimmt stetig ab entsprechend dem Quellungsgrade (siehe Wo. Ostwald, Grundr. 1. Aufl. 1909, S. 371).

6. *Trübungserscheinungen bei komplexen Emulsoiden (konsistenten Fetten usw.).*

Weitere interessante Trübungserscheinungen, die eng mit den Vorgangen der Quellung und den reziproken der Entquellung verwandt sind, wurden von D. Holde[1]) und U. S Pickering[2]) an synthetisch hergestellten Emulsionen resp. Emulsoiden beobachtet. In beiden Fallen handelt es sich um äußerst disperse Emulsionen von Mineralolen in Seifenlösung, wobei als charakteristisch ein außerordentlich hoher Olgehalt und eine nur kleine Wassermenge hervorzuheben ist. So enthalten z. B. die Holdeschen Systeme nie mehr als 7 % Wasser, in günstigen Fallen auch nur 0.75 %, und analog konnte U. S. Pickering eine Petroleumemulsion in Seifenwasser herstellen, die 99 % Öl enthielten. Man nennt derartige Gemische (speziell aus Mineralolen) konsistente Schmierfette resp. Tovote- oder Staufferfette, und sie stellen trotz ihrer flüssigen Zusammensetzung Gebilde von einer derartigen Konsistenz dar, daß man sie ganz analog wie Gallerten mit dem Messer in formbestandige Würfel schneiden kann Weiterhin sind sie so hochdispers, daß sie sogar im Ultramikroskop in der Regel nur einen undifferenzierbaren Lichtkegel ergeben (D Holde) und naturlich im gewohnlichen Mikroskop völlig undifferenzierbar sind (U. S. Pickering).

Innerhalb des genannten Konzentrationsgebietes des Wassers von wenigen Prozenten zeigen sich nun folgende interessante Trubungserscheinungen Bei einem von D Holde untersuchten Fett, welches 1 % Wasser enthielt, ist z. B. die Quecksilberkugel eines Thermometers innerhalb eines Gläschens von bestimmtem Durchmesser noch gut sichtbar, während sie bei dem gleichen nur 2 % Wasser enthaltenden Fett kaum noch erkennbar ist. Bei Erhohung der Temperatur wird die Durchsicht in jedem Falle besser, besonders in der Nahe des „Tropfpunktes" des Systems, was offenbar mit einer Verschlechterung des Emulsionszustandes zusammenhangt. Nach kurzer Aufbewahrung laßt sich oft bei den durch Wasserzusatz getrübten Fetten an den Randern eine auffallige Erhöhung der Transparenz wahrnehmen. Ahnliches fand U. S. Pickering. Hielt er seine Systeme einige Zeit in gewöhn-

[1]) D. Holde, Kolloid-Zeitschr. 3, 271 (1908).
[2]) U. S. Pickering, Kolloid-Zeitschr. 8, 11 (1910)

licher, d. h. noch feuchter Luft, so trat „eine auffallende Veränderung ein; die weißen undurchsichtigen Klumpen werden nahezu ganz klar und durchsichtig und zeigen nur eine schwache blaue Opaleszenz. Eine Prüfung unter der starkeren Vergrößerung eines Mikroskops ließ keinerlei Struktur in dieser Gallerte erkennen. In Wasser gebracht, wird sie wieder undurchsichtig und bildet mit einem Überschuß von Wasser wieder eine gewöhnliche Emulsion. Es ist wahrscheinlich, daß die Veranderung dieser außerordentlich starken Emulsionen auf Verminderung des Wassergehaltes unter eine gewisse Grenze zurückzuführen ist, obwohl die Entziehung des gesamten Wassers, z. B. wenn man trockene Luft im Exsikkator einwirken laßt, die Emulsion ganzlich zerstort.“ (U. S. Pickering, l. c.).

Es handelt sich also hier um Trübungen, die bei sehr konzentrierten Emulsoiden (Quellung lufttrockner Gallerten, Variationen des Wassergehalts von Emulsoiden mit 99 % disperser Phase usw.) als Begleiterscheinungen von relativ geringfügigen Variationen im Gehalt an Dispersionsmittel auftreten. Allgemein gultig ist dabei die Regel, daß bei minimalem Wassergehalt die Systeme klar erscheinen, und daß durch geringe Vermehrungen des Dispersionsmittels die Trubung bis zu einem Maximum verstarkt wird Dieser fur eine maximale Trubung optimale Wassergehalt kann erreicht werden entweder dadurch, daß man fast trockene Systeme quellen läßt (z B Gelatine) resp. direkt mit mehr Wasser vermischt (siehe die Beispiele von D. Holde und U. S. Pickering), oder aber dadurch, daß man ein starker wasserhaltiges System bis zu einem bestimmten Grade austrocknen laßt Auch hier läßt sich leicht die Überschreitung des Trübungsoptimums beobachten, wie die beginnende Transparenz an den Randern beim Eintrocknen der beschriebenen Systeme (ubrigens auch beim Eintrocknen einer gequollenen Gelatineplatte) deutlich zeigt.

Was die Erklarung des Auftretens dieser Trübungen anbetrifft, so liegt es nahe, die auf S. 21 angestellten und in Fig. 4 rechte Hälfte veranschaulichten Betrachtungen über ein theoretisches Trubungsmaximum bei sehr großen Konzentrationen heranzuziehen. Man kann mit andern Worten annehmen, daß hier die Lagerung der dispersen Phase (ganz abgesehen von

ihrem Dispersitatsgrade) eine derartig enge ist, daß die dazwischen befindlichen maschen-, netz- oder wabenförmigen Teile des Dispersionsmittels die Dimensionen erreichen, welche für ein Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsmaximum optimal sind. Bei sehr geringem Dispersionsmittelgehalt sind diese, von konkaven Kugelflachen ausgeschnittenen, unregelmäßigen Teilchen kleiner als die Lichtwellen; diesem Stadium entsprechen die „klaren" trocknen resp. sehr wasserarmen Stadien. Bei Vermehrung des Dispersionsmittels wachsen (neben andern Vorgängen) auch die mit Dispersionsmittel erfüllten Zwischenräume, die Beugungstrubung nimmt zu. Bei weiterer Vermehrung kommt der Punkt, an dem sowohl die Beugungstrubung als auch die Brechungs- und Spiegelungstrübung ihr Maximum hat, dieser Punkt entspricht dem Trübungsmaximum (siehe Fig. 4, rechte Halfte). Bei weiterem Wachstum der mit dem Dispersionsmittel ausgefuhrten Raumteile nimmt entsprechend dem nunmehrigen Vorherrschen der Beugungs- und Spiegelungstrubung und ihren Gesetzen die Trubungsstarke wieder ab.

Wir werden in einem der folgenden Abschnitte Trubungserscheinungen bei Wasserung und Entwasserung von Gallerten kennen lernen, deren Erklarung auf einem anderen Prinzip beruht, insofern als dort das Auftreten von Gasblasen in bestimmten Stadien fur die Trubung verantwortlich zu machen ist. Daß die bisher beschriebenen Vorgange nicht in dieser Weise gedeutet werden konnen, geht unmittelbar z B aus dem Verhalten der Emulsoide von D. Holde und U. S. Pickering hervor. Diese Systeme sind von ihrer Herstellung her trub, lassen aber mikro- und ultramikroskopisch in keiner Weise das Vorhandensein von Gasblaschen erkennen, ebensowenig wie beim Zerfließen bei starker Wasserentziehung in zwei grob oder gar nicht disperse Flussigkeitsschichten. Auch bei Gelatinegallerten und -losungen ist die Annahme von Gasblaschen, die zweimal bei mittleren und hochsten Konzentrationen am zahlreichsten und größten sein müßten, in keiner Weise durch das Experiment zu stützen.

7. Trübungserscheinungen beim Wässern und Entwässern von Emulsoiden.

Bei den bisher beschriebenen Trubungen scheinen insbesondere die Variationen einerseits des Dispersitatsgrades, andrerseits der Konzentration für

den beobachteten Effekt verantwortlich zu sein. Im folgenden sei auf Trübungsphänomene eingegangen, bei denen in besonders hervorragendem Maße Änderungen der Brechungskoeffizienten von disperser Phase und Dispersionsmittel eine Rolle spielen, wenn schon keineswegs die Mitwirkung speziell von Dispersitätsvariationen dabei ausgeschlossen ist. Im Gegenteil treten diese Trübungseffekte häufig auch hier gleichzeitig mit sehr radikalen Zustandsänderungen z. B. Koagulationsprozessen auf.

So trüben sich z. B. sehr stark praktisch alle Emulsoide, viele molekulardisperse Systeme und auch einige Suspensoide, wenn man ihnen wasserentziehende Flüssigkeiten wie Alkohole, Azeton, bei geeigneten Kolloidkonzentrationen (z. B. bei Gallerten) auch Äther usw. zusetzt. Dasselbe gilt für die Koagulationen bei Zusatz z. B. von Neutralsalzen. Ja man pflegt besonders bei mehr qualitativen Untersuchungen verschiedene Grade der Trübung (schwache Trübung, „Opaleszenz", milchige, dicke Trübung usw.) als Kennzeichen verschieden weitgehender Koagulationsprozesse anzugeben. Wie der Verlauf dieser Vorgänge deutlich zeigt, findet hierbei u. a. eine Dehydratation der dispersen Phase statt, das Koagulum besteht aus einer je nach den Fällungsbedingungen verschieden wasserreichen Phase, die jedoch stets wasserärmer ist als in unkoaguliertem Zustande. Gleichzeitig mit dieser Konzentrationserhöhung in der dispersen Phase oder auch im Dispersionsmittel (siehe weiter unten) verändert sich der Brechungskoeffizient der betreffenden Phase, mit dem Resultat, daß der Unterschied im Brechungsvermögen beider Phasen beträchtlich zunimmt. Auf diese Weise können z. B. Strukturen sichtbar gemacht (fixiert, differenziert) werden, ohne daß dabei eine gleichzeitige wesentliche Verringerung des Dispersitätsgrades eintreten muß. Praktisch scheinen allerdings alle derartige Differenzierungen durch Dehydratationsmittel von einer Abnahme des Dispersitätsgrades begleitet zu werden (siehe hierzu weiter unten).

Obgleich diese Trübungen bei mäßiger Dehydratation von Kolloiden ungemein häufig beobachtet worden sind, so fehlen doch systematische, speziell quantitative Untersuchungen über die Abhängigkeit der Trübungsstärke von den in Frage kommenden Faktoren. Allgemeinere Schlüsse lassen sich

aus der Fülle von Einzelbeobachtungen kaum entnehmen[1]). Höchstens kann hervorgehoben werden, daß einerseits die Trübungsstärke rasch zuzunehmen pflegt bei bestimmten kritischen Alkoholkonzentrationen (z. B. bei 75 % Alkohol und Kasein, T. B. Robertson), sowie daß ganz allgemein auch diese Trübungen zeitlich variabel sind und insbesondere häufig sich, wie schon oben (S. 22 ff.) erwähnt, mit der Zeit verstärken.

Besonders intensive Trübungen durch Entstehung einer dispersen Gasphase treten auf, wenn man z. B. durch Alkohol entwässerte Gallerten unter die Luftpumpe bringt. Wie O. Bütschli[2]) an Eiweiß-, Gelatine-, Agargallerten, ferner auch an Knorpel, Medusengallerten usw. zeigte, nehmen diese Systeme dann eine kreideweiße Farbe an Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man behufs intensiverer Vortrocknung die betreffenden Stücke vorher aus dem Alkohol in Xylol oder Chloroform überführt. Auch durch Einlegen erstarrter Gelatinegallerte (10 bis 50 %) in Äther und nachherige Behandlung unter der Luftpumpe erhält man ganz weiße Systeme, die ihre Farbe vortrefflich erhalten, falls man sie nachher noch im Wärmeschrank völlig trocknet.

8. Trübungen in Kieselsäuregelen. Die bekanntesten und am eingehendsten untersuchten Trübungsphänomene, die bei Variationen des Wassergehaltes von Gallerten auftreten, zeigen verschiedene Präparate von kolloider Kieselsäure Die ausführlichsten Untersuchungen über diese Erscheinungen verdanken wir O. Bütschli[3]) und insbesondere J M

[1]) Über Trübungserscheinungen bei der Dehydratation von Proteinsolen mittels Alkohol siehe z. B. T B Robertson, Physik. Chem der Proteine, Dresden 1911, S. 226 ff; 302 usw. (speziell Kasein), daselbst weitere Literatur. Ferner sind u. a. von O. Bütschli (Unters über Strukturen, Leipzig 1888) zahlreiche qualitative Beobachtungen über Trübungen infolge von Dehydratation sowohl an flüssigen Solen (Gummi, β-Gelatine-, Eiweiß-, Stärke usw. -lösungen), als auch an zahlreichen Gallerten (organischen, anorganischen, natürlichen und „künstlichen") angestellt worden, die sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen.

[2]) O. Bütschli, Verh. nat. Ver. Heidelberg, N. F. 5, 4. Heft 1895; Unters. über Strukturen, Leipzig 1898 usw.

[3]) O. Bütschli, Unters. über Strukturen, Leipzig 1898, S. 81 ff.;

van Bemmelen[1]). Zunachst sei an der Hand der systematischen Untersuchungen des letzteren Forschers die fragliche Erscheinung näher beschrieben[2]).

Entwassert man ein durch Salzsäure aus Wasserglas abgeschiedenes und daher noch stark wasserhaltiges Kieselsäuregel über Schwefelsaure, so tritt in der Regel bei einem Verhaltnis von ca. 1.5 bis 3 Mol Wasser auf 1 Mol Kieselsaure (also bei einem Wassergehalt des Systems von ca. 30—55 %) ein „Umschlag" auf[3]). Das vorher wasserklare oder doch nur wenig getrübte Gel fängt, sowie es in das genannte Konzentrationsgebiet kommt, an „trübe zu werden, erst blau opalisierend — —, dann weiß mit Porzellanglanz, dann opakweiß (kreideweiß) ohne Glanz." — Bei weiterem Entwässern verschwindet allmahlich die Trubung auf dieselbe Weise, wie sie entstanden ist. Das Gel wird erst porzellanartig, dann blau opalisierend, dann allmahlich wieder glashell und homogen und bleibt so bis zur ganzlichen Entwasserung. — Der Gehalt und Druck (des Wasserdampfes), bei welchem diese Erscheinung stattfindet, hangt von der Bereitungsart des Gels, von dem Alter desselben, von der Geschwindigkeit der Entwasserung ab und zeigt außerdem noch eine gewisse Labilitat (was beweist, daß noch andere Faktoren Einfluß uben) (J M. van Bemmelen, l. c., S 207). Die Wirkungsweise der genannten Faktoren ist folgende:

Ein aus verdunnter Wasserglaslosung hergestelltes und daher anfanglich auch starker wasserhaltiges Gel zeigt den Umschlag spater bei der Entwasserung, d. h bei einem

---

377ff., Unters. u d. Mikrostruktur kunstl u. naturl. Kieselsauregallerten, Verh d naturw.-med Vereins Heidelberg N F. 6 (1900), 294ff.

[1]) J. M van Bemmelen, Die Absorption Ges Abhandl Dresden 1910, S. 194, 196, 205, 277, 309, 319, 321, 334, 524—526 usw

[2]) Die wichtigsten weiteren Arbeiten uber die optischen Erscheinungen an kunstlichen Kieselsauregelen sind: Ebelmen, Anm chim. et phys. (III) 16 (1848); Journ prakt. Chem 59, 1 (1853), O. Maschke, Z. d. D. geolog. Ges 1855, S. 434, Poggendorfs Anm 221, 549 (1872), 222, 90 (1872), A. Famintzin, Bull Ac. sc St Pétersbourg, 29, 414 (1884), R Zsigmondy, Z f anorg Chem. 71, 356 (1911); W. Bachmann, ibid. 73, 125 (1912)

[3]) Auch O. Maschke (l. c) gibt ca 44 % als den Wassergehalt an, bei dem der optische Umschlag eintritt.

niedrigeren Wassergehalt als ein aus konzentriertem Wasserglas hergestelltes Gel. So liegt z. B. bei einem Gel von 115 Mol H_2O Anfangsgehalt der Umschlagspunkt bei 5—6 mm Dampfdruck = 1.4 — 1.6 Mol H_2O; bei einem aus konzentrierterem Wasserglas mit 95 Mol H_2O Wassergehalt hergestellten Gel dagegen bei 6— 6.5 mm Dampfdruck, d. h. bei einem Wassergehalt schon von 1.6 — 1 8 Mol[1]. Der Umschlagspunkt liegt ferner um so tiefer (bei einem um so kleineren Wassergehalt), je schneller die Entwässerung vor sich geht. Während z. B. ein Gel bei schneller Entwasserung seinen Umschlagspunkt bei 4 5—5 mm Dampfdruck (= 1.2—1.3 Mol H_2O) hat, tritt die Trubung bei einer andern Probe desselben Gels, die nur langsamer entwässert worden ist, bei einem Dampfdruck von 5—6 mm (= 1.4—1.6 Mol H_2O) auf[2]. Je alter ein Gel ist, um so höher liegt der Umschlagspunkt Ein Gel zeigte frisch z. B. den Umschlagspunkt bei 1.2—1.8 Mol H_2O, nach 14½ Monaten jedoch schon bei einem Wassergehalt von 1.9—2.1 Mol H_2O[3]. In einem andern Falle lag der Umschlagspunkt des frischen Gels bei 1.4—1.8 Mol H_2O, eines andern 1 Jahr alten Gels dagegen schon bei 3 — 3 5 Mol H_2O. Die Trübungserscheinung verschwindet auch nicht nach kurzerem Erhitzen, speziell nach kurzem Glühen der Kieselsaure Nur werden die Umschlagspunkte sehr wesentlich auf kleinere Wassergehalte herabgesetzt. Wahrend bei einem frischen Gel der Umschlagspunkt z. B bei 1 5—1.6 Mol H_2O liegt, tritt er nach ca 2 Minuten Gluhen erst bei 0 6—0 7 Mol H_2O auf[4]) Bei langerem Gluhen wird allerdings das Gel porzellanartig weiß und verliert dann mit der Fahigkeit großere Wassermengen zu binden auch diejenige, bei mittleren Wassergehalten trüb zu werden.

Auch beim Wiederwassern und nochmaligem Entwässern usw. entsteht diese Trubung, allerdings keineswegs stets bei demselben Wassergehalt, sondern je nach den Versuchsbedingungen speziell nach den Gehalten in verschiedenen Stadien

---

[1]) J. M van Bemmelen, l c. S. 241, 289, es handelt sich um die Gele A_1 (4. und 3. Bereitung).

[2]) J M. van Bemmelen, l. c. S. 241, Gel A_1 (4 Bereitung)

[3]) l. c. S. 216 und 217; Gel A_1.

[4]) l. c. S. 215 und 239; Gel A_1 und Gel A.

Das Eintreten der Trübung bei einem bestimmten Wassergehalt braucht selbst Zeit, so daß man bei konstantem Dampfdruck eine Zunahme, ein Maximum und unter Umständen sogar wieder die Abnahme der Trubung beachten kann. Ja es gelingt sogar bei sehr heftiger (schneller) Entwasserung zuweilen, den Trübungsvorgang praktisch zu unterdrücken, gleichsam zu überspringen. Umgekehrt kann man durch sehr langsames vorsichtiges Befeuchten eines relativ wasserarmen Gels ebenfalls das Auftreten der Trübung verhindern. Ganz allgemein zeigt dieses Phanomen in ausgesprochenstem Maße die Erscheinungen der Hysteresis, d. h. der zeitlichen Nachwirkung früher durchlaufener Anderungen sowie den Einfluß der Geschwindigkeit der betreffenden Einwirkung auf das Maß des hervorgebrachten Effektes

Von Wichtigkeit fur die Theorie dieser Erscheinungen ist das Verhalten des Volums und der Dichte während des Umschlags. Wahrend das Volum beim Austrocknen stark wasserhaltiger Gele vor dem Umschlag stetig abnimmt, zeigt sich bemerkenswerterweise bei der Entwasserung vom Umschlag ab Konstanz des Volums. Bei der Trubung und der nachfolgenden Austrocknung bis zu einem Gehalt von ca 0 2 Mol H_2O (= ca. 6% H_2O) andert sich das außere Volum praktisch gar nicht mehr. Umgekehrt findet auch beim Wassern eines lufttrocknen Stuckes Kieselsauregel und bei dem hierbei eintretenden Umschlag keine merkliche Volumvergroßerung statt Die Dichte nimmt beim Entwassern zunachst stetig zu, erreicht wahrend resp. kurz vor dem Umschlag aber ein Maximum, um dann, bei Konstanz des „Außenvolums" des Gels wieder stetig abzunehmen Auch bei der Wiederwasserung findet die analoge Variation statt Belege fur die wichtigsten dieser Tatsachen finden sich in nachstehender Tabelle 4, nach J. M van Bemmelen[1]).

Zu erwahnen ist ferner, daß alle (nicht ausgegluhten) Kieselsauregele bemerkenswert große Mengen von Luft eingeschlossen enthalten. Die Mehrzahl der Autoren (J. M. van Bemmelen, O Butschli, H. Freundlich[2]), R Zsigmondy usw) sind der Ansicht, daß diese Luft, wenigstens zum großeren

[1]) J. M. van Bemmelen, l. c. S. 364.

[2]) H Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 491.

Tab 4.

Volum- und Dichteänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung von Kieselsäuregelen nach J M van Bemmelen

Gel A_1 (Nr 107c)

Wassergehalt Mol H_2O	Volum ccm	Dichte gemessen	Dichte berechnet
Entwässerung			
122 00	29 00	1.00	1.015
75 7	18.2	1 02	1 023
45.2	11.00	1.04	1 039
23.2	4.9	1 08	1 088
11.3	3 0	1.14	1 142
2.8	1 05	1.40	1 415
2.2	0.86	**1.51**	1 49
1 7	**0.75**	**1.58**	1 56
Der Umschlag hat stattgefunden			
1 0	**0.73**	**1.40**	1 72
0.39	**0.73**	1 216	1 93
0 30	**0.73**	1 172	2.00
Wiederwässerung			
1.03	keine meßbare Änderung des Volumens	1 407	1.737
1 3		1 503	1 647
1.63		1.611	1 578
1 69		1.716	1 524

Gel A_1 (Nr. 107b)

Wassergehalt Mol H_2O	Volumen ccm	Dichte gemessen	Dichte berechnet
Entwässerung			
121.00	21 00	1.00	1.01
18 0	3 4	1.05	1.092
2 5	0.7	1.44	1 440
2.08	0 6	**1.53**	1 50
Der Umschlag fängt an			
1 56	**0.52**	**1.60**	1 592
Der Umschlag hat stattgefunden			
0 85	**0.52**	**1.37**	1 763
0 57	**0.52**	1.284	1 866
0 34	**0.52**	1 210	1.972
0.30	**0.52**	1 196	2 00
Wiederwässerung			
0 89	keine meßbare Änderung des Volumens	1.39	1 752
1 27		1 513	1 650
1.58		1 615	1 585
1 92		1.727	1 527

Teil, in Form winziger Bläschen resp irgendwie gestalteter kontinuierlicher Volumina im Gel verteilt sind. Dem Verfasser erscheint es viel wahrscheinlicher (siehe auch weiter unten), daß diese Luft im Kieselsäuregel *adsorbiert* enthalten ist, analog der Adsorption von Gasen in andern Solen und Gelen (Eisenhydroxydsol, Hämoglobin usw., siehe Wo *Ostwald*, Grundr 1. Aufl 1909, S 169). Diese Luft tritt in Form von Bläschen aus, wenn man relativ *konzentrierte* Kieselsäuregele z. B. unter Wasser bringt, die Stücke sind um so lufthaltiger, je konzentrierter das Gel ist Diese Erscheinung ist bisher so gedeutet worden, daß die angenommenen Luftbläschen durch das eintretende Wasser vertrieben werden. Nach der hier vertretenen Auffassung würde es sich um Abgabe von adsorbierter Luft

handeln, von der natürlich in erster Annäherung ein um so größerer Betrag adsorbiert werden kann, je konzentrierter das adsorbierende Kolloid ist. Andrerseits ist die von einem in freier Luft befindlichen Gelstuck adsorbierte Luftmenge naturlich nicht im Gleichgewicht mit der Luftmenge, die z. B. im Wasser gelost ist Das Gelstuck ist vielmehr gegenüber der geringen in Wasser gelosten Luftmenge ubersättigt und muß einen Teil seiner adsorbierten Luftmenge abgeben, um so mehr, je konzentrierter und lufthaltiger es vorher gewesen ist.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Trübung beim Austrocknen eines stark wasserhaltigen Gels nicht am Rande des Stückes, sondern innerhalb derselben, zuweilen an mehreren Stellen gleichzeitig, zuweilen auch gerade in der Mitte beginnt. Umgekehrt beginnt beim Wassern wasserarmer Gele die Trübung stets von außen resp von der zuerst benetzten Oberflache her.

Es ist von Interesse, daß nicht nur aus Wasserglas und Salzsaure oder durch Eintropfeln von $SiFl_4$ in Wasser hergestellte Kieselsauregallerten, sondern auch natürlich auftretende Kieselsauregele ganz analoge Trubungserscheinungen aufweisen Zu diesen gehort insbesondere der Tabaschir[1]), ein Gel, das sich innerhalb der Röhren gewisser Bambusarten (an den Septen der Internodien) ausscheidet. Dieses im lufttrocknen Zustande fast durchsichtige oder durchscheinende Gel wird kreideweiß, wenn man einen Tropfen Wasser darauf bringt oder etwa das Stuck mit der Zunge benetzt. Bringt man die Stücke vollig unter Wasser, so pflegen sie unter gelegentlich heftigem Luftaustritt zu zerspringen, gleichzeitig werden sie wieder durchsichtig oder doch durchscheinend. Ähnlich verhalt sich auch das mineralische Kieselsauregel Hydrophan usw.

---

[1]) Die wichtigsten Arbeiten uber das optische Verhalten der Tabaschirs, Hydrophans usw. sind. D Brewster, Philos Mag. 1819, II, 283, Schweiggers Journ Chem. 29, 411 (1820), 52, 412 (1828), C Christiansen, Poggendorfs Ann 259, 298 (1885), 260, 439 (1885); F. Cohn, Cohns Beitr. z Biologie d Pflanz. 4, 365 (1887), J. M. van Bemmelen, l. c. S. 262, O. Butschli, l c, insbesondere Verh. d nat-med. Ver Heidelberg, N. F 6, 294 (1900). Über Hydrophan vgl. insbesondere J Schtschegljayew, Wiedem Ann. 64, 325 (1898), 65, 745 (1898)

9. Theorie der Trübungen in Kieselsäuregelen. Die wahrscheinlichste Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens der Kieselsäuregele ist dem Verfasser (bei nur teilweiser Übereinstimmung mit den Ansichten von O. Maschke, O. Bütschli, J. M. van Bemmelen, H. Freundlich, R. Zsigmondy usw.) die folgende. Kieselsäuregallerten besitzen (analog allen Gallerten) eine Struktur, d. h. es finden sich periodisch im Raume Stellen verschiedener physikalischer Beschaffenheit, z. B. verschiedenen Wassergehaltes, entsprechend verschiedener Dichte, Brechung usw. Aus den außerordentlich eingehenden mikroskopischen Untersuchungen von O. Bütschli (l. c.), sowie den neueren ultramikroskopischen Versuchen von R. Zsigmondy und W. Bachmann (l. c.) hat sich nun ergeben, daß zweierlei Strukturen verschiedener Größenordnung zu unterscheiden sind: Eine vorwiegend amikroskopische, d. h. auch unter dem Ultramikroskop nicht differenzierbare, vermutlich ziemlich hochdisperse Struktur, sowie eine grober disperse, die nach den Untersuchungen von O. Bütschli einen wabenförmigen Bau besitzt[1]). Es handelt sich also bei den Kieselsäuregallerten um polydisperse Systeme. Im besondern entwickelt sich die zweite, grober disperse Bütschlische Struktur erst beim Entstehen der Gallerten, während in dem flüssigen Kieselsäuresol vorwiegend nur die hochdisperse (amikroskopische) Struktur vorhanden ist. Bei der Gallertbildung tritt ein Teil der hochdispersen, stark hydratisierten Kieselsäureteilchen zusammen zu Netzen und schließlich zu wasserärmeren Wabenwänden, während das auf diese Weise stark verdünnte, übrig bleibende Kieselsäuresol die Maschen des Netzes resp. die Hohlräume der Waben füllt. Die Wabenwände sind für Wasser, Wasserdampf und Luft leicht, für andere nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeiten wie Xylol usw. nur relativ schwierig durchgängig.

Beim Entwässern nun einer stark wasserhaltigen Kieselsäuregallerte findet zunächst symbat mit dem Wasserverlust eine starke Schrumpfung statt (siehe Tab. 4), bei gleichzeitiger Veränderung der mechanischen Eigenschaften der

---

1) Wegen Einzelheiten muß auf Kapitel 3 verwiesen werden; daselbst finden sich auch Mikro- und Ultramikrophotogramme von Kieselsäuregelen.

Gallerte. Während bei einem Gehalt von 50—120 Mol H_2O die Flocken des Gels wieder selbsttätig bei Berührung zu einem Klumpen zusammenfließen, der sich allmählich der Form des Gefäßes anpaßt, läßt sich bei einem Gehalt von 30—40 Mol H_2O das Gel schon schneiden; bei ca. 20 Mol ist es schon ziemlich steif, bei 12 Mol läßt es sich bereits fein reiben, doch klebt es dann noch am Glase an. Bei 7—8 Mol H_2O zerspringen mitunter die Stücke beim Zerkleinern im Mörser, und bei 6 Mol H_2O ist es zu einem feinen, augenscheinlich trocknem Pulver zerreibbar. Beim Umschlag (also bei ca. 1—3 Mol H_2O) bildet das Gel in der Regel ein äußerlich hartes, sprödes Glas.

Das Vorhandensein dieser mechanischen Eigenschaft wenigstens äußerer Härte und Unelastizität erscheint von wesentlicher Bedeutung für das Auftreten des Umschlags Denn nun vermag bei weiterer Entwässerung das Gebilde nicht mehr entsprechend dem Wasserverlust zusammenzuschrumpfen, wenigstens nicht im ganzen. Das Wasser im Innern des Gels wird eine Zugspannung oder einen sog negativen Druck[1]) erleiden, d. h. auf ein größeres Volum auseinandergespannt werden, als ihm außerhalb des Gels zukäme. Diese bei weiterer Verdunstung des Wassers an der Oberfläche immer mehr zunehmende Spannung kann einen bestimmten Wert nicht überschreiten, ohne daß die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Bildung einer Wasserdampfblase zerreißt[2]). Da jede Wabenwand als die Ansatzfläche einer

[1]) Über negativen Druck in Flüssigkeiten siehe die Lehrbücher der Physik u. physik. Chemie, ferner die Monographie von J Meyer, Z. Kenntnis d neg Druckes in Flüssigkeiten, Halle 1911 (Abh d D Bunsengesellschaft Nr. 6).

[2]) Die bekannteste Demonstration der Existenz des negativen Druckes beruht auf einer analogen Erscheinung Füllt man ein dickwandiges Röhrchen möglichst voll mit Wasser, schmilzt es zu und löst die noch darin enthaltene Luftblase durch vorsichtiges Erwärmen, so daß das Röhrchen vollständig mit Wasser ausgefüllt ist, so kann man das System weitgehend abkühlen, ohne daß das Wasser das ihm bei niederer Temperatur zukommende kleinere Volum einnimmt. Es wird mit andern Worten auf diese Weise gedehnt. Schüttelt man es indessen in diesem Zustande oder kühlt man es zu weit ab, so schrumpft es plötzlich zu seinem normalen Volum zusammen, unter gleichzeitiger Entwicklung einer vermutlich gleichzeitig Luft enthaltenden Wasserdampfblase. (Berthelot 1850)

solchen Zugspannung wirkt, wird in jeder Wabe ein solches Bläschen Wasserdampf (vermutlich gemischt mit Luft) entstehen. Das System wandelt sich aus einem flüssig-festen resp. leichtflüssig-schwerflussigen um in ein gasförmig-festes (resp. -schwerflussiges) Dispersoid. Der hierdurch geschaffene erhebliche Unterschied im Brechungs-, Reflexions- usw. Vermogen zwischen Wabenwand und -inhalt bewirkt das Auftreten der weißlichen Trübung.

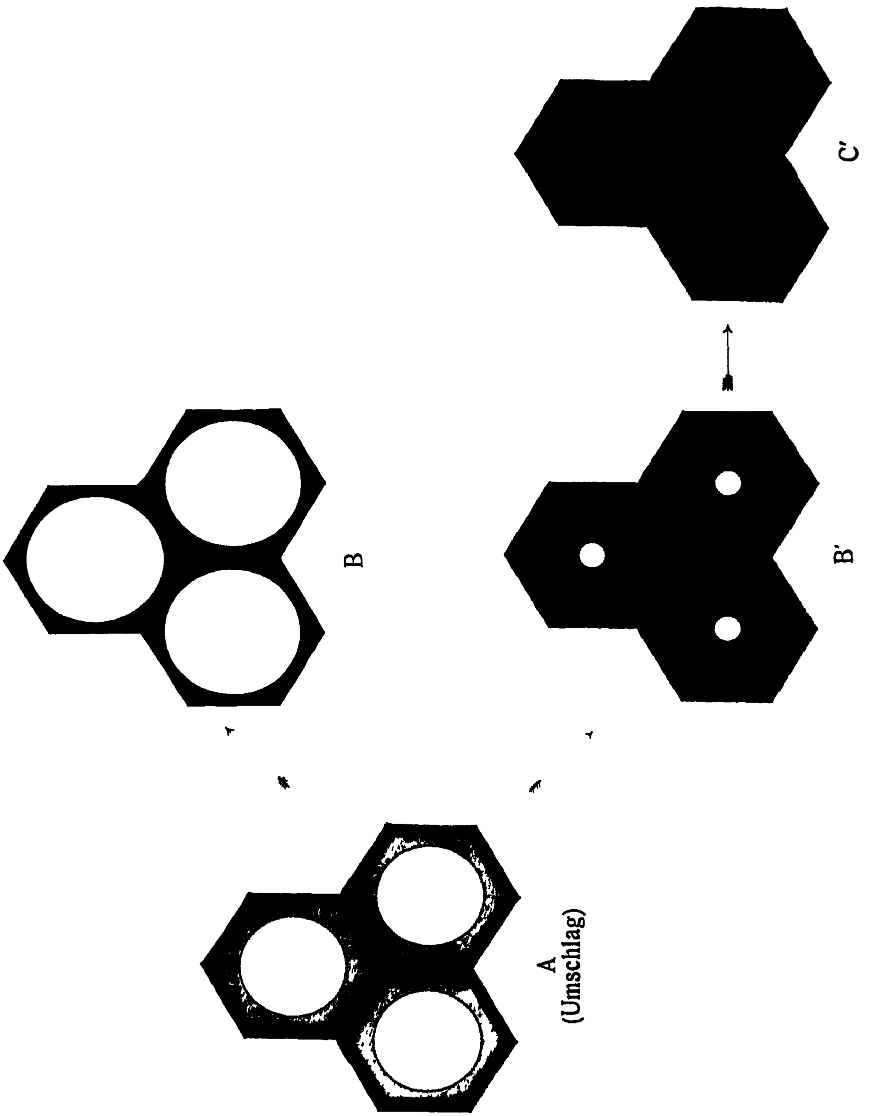
Dem Umstand, daß die Trubung in der Mitte des Gels, nicht an der zuerst austrocknenden Oberflache beginnt, entspricht zunachst die größere Zugspannung, die eine in der Mitte gelegene Wabe resp. Flussigkeitsmenge durch die allseitige Beanspruchung erfahrt, im Gegensatz zu den mehr einseitig gespannten Waben am Rande des Stückes. Sodann ist aber aus ähnlichen Grunden der Wabeninhalt in der Mitte als leichtflüssiger anzunehmen als am Rande, auch hierdurch wird das erste Auftreten einer Gasblase begunstigt. Die Tatsache, daß bei konstantem Dampfdruck und dementsprechend konstantem Durchschnittsgehalt an Wasser der ganze Trubungsprozeß gelegentlich sich abspielen kann, beruht wahrscheinlich ebenfalls auf dem verschiedenen Wassergehalt von Rand und Mitte und auf dem naturgemaß nicht plotzlich verlaufenden Ausgleich dieser Differenz Fur die Variationen der Lage des Umschlags (d h des zugeordneten Wassergehalts) mit der Herstellungsweise, dem Alter usw des Gels, ist in erster Linie wiederum der Dispersitatsgrad verantwortlich zu machen Bei Entstehung aus einem verdunnteren Reaktionsgemische, ebenso bei schneller Gelbildung besitzen die Gele in der Regel eine hoher disperse Struktur (siehe z B Wo. Ostwald, Grundr 1 Aufl S 353 ff) Die kleineren Waben vermögen aber wegen ihrer großeren spezifischen Ansatzfläche einen großeren negativen Druck auszuüben, anders ausgedrückt, kleinere Flussigkeitsvolumina zerreißen viel schwieriger als größere[1]), und dementsprechend liegt der kritische Wassergehalt tiefer bei ihnen als bei groberen Dispersoiden. Ferner werden in der Regel alle Gele mit dem Alter grober dispers, entsprechend findet bei älteren Proben der

---

[1]) Analog der viel größeren Schwierigkeit kleine feste Körper zu zertrümmern als größere.

Fig 7.

Schema zur Theorie der Trübung in Kieselsäuregelen.



VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Umschlag bei hoherem Wassergehalt statt. Analog wirkt Erhitzen. Ebenfalls der allmahlichen spontanen Vergröberung der Struktur entspricht der hohere Umschlag bei langsamer Entwässerung; bei schneller Entwässerung hat der Gel nicht Zeit in großerem Maße gröber dispers zu werden, der Umschlag findet noch in einem relativ hochdispersen Zustand statt usw

Von großer Wichtigkeit erscheinen nun die Vorgänge bei der weiteren Entwasserung nach dem Umschlag. Nach der zunachst sehr plausiblen Erklärung von O Bütschli, der sich J. M. van Bemmelen, H Freundlich u. a. anschließen, bleiben die Dampfblaschen bei weiterem Austrocknen nicht nur bestehen, sondern vergroßern sich kontinuierlich, so daß z B ein lufttrockenes Gel ein gasformig-festes System darstellen wurde. Der großen Schwierigkeit, daß offenbar durch das weitere Wachstum der Blaschen (bei konstantem Gesamtvolum des Gels[1]) die optische Heterogenitat nur immer großer werden kann, trotzdem gemaß obigen Angaben das Gel wieder klar wird, begegnen diese Forscher durch die Annahme, daß allmahlich die Wabenwande so dunn werden, daß entsprechend den obigen Uberlegungen auf S 19 ff. nicht nur Brechungs- und Reflexions-, sondern auch die Beugungstrubung wieder abnimmt Nur durch raumliche Verstarkung der Wabenwande, gleichsam infolge einer Schale von flussigem Sol entsteht die Trubung, wie beistehende Fig 7, Tafel II veranschaulicht[1]), bei weiterem Verdunsten dieser Flussigkeitsschicht erlangen die Wabenwande sehr bald derartig dunne Dimensionen, daß nicht einmal eine merkliche Beugungstrubung entstehen kann (Fig 7, B).

Gegen diese, wie gesagt, anscheinend sehr plausible Erklarung lassen sich indessen verschiedene Einwande erheben Zunachst ist es, wie R Zsigmondy (l c) betont, sehr unwahrscheinlich, daß selbst Waben von den kleinen von O Butschli berechneten Dimensionen (Hohlraumchen von ca. 1 μ, Wabenstarke ca. 0 2 μ) keine Trubung hervorrufen, ja sogar im Ultramikroskop sich nicht deutlich heterogen erweisen sollten, namentlich da die Heterogenitat kolloider, typisch ultramikro-

---

[1]) Tatsachlich hat O. Butschli wahrend des Umschlages mikroskopisch ohne besondere Kunstgriffe an rein waßrigen Gelen die Wabenstruktur entstehen und wieder vergehen sehen.

skopisch heterogener Systeme bei diesen Dimensionen erst beginnt. Dem kann man hinzufügen, daß selbst, wenn die Wabenwände noch dünner wären, doch wegen ihrer viel größeren flächenhaften Ausdehnung (in zwei Dimensionen) und des beträchtlichen Brechungsunterschiedes (SiO_2 -- 1.5, Luft ca. 1.0003) eine Trübung zustande kommen müßte. Denn offenbar kann ja im Sinne dieser Theorie nur eine Dimension, die Wabenwand, unterhalb der Lichtwellenlänge liegende Werte annehmen. Ferner widerspricht dieser Auffassung die oben beschriebene Moglichkeit, bei sehr schneller Entwässerung die Trubung praktisch zu unterdrücken. Wenn der gaserfullte Zustand das Endstadium darstellt, so ist nicht einzusehen, auf welche Weise das Zwischenstadium mit nicht minimalen Wanddimensionen der Beobachtung entgehen kann. Auch die anscheinend völlige Symmetrie im Wachsen und Verschwinden der Trubung[1]) spricht gegen diese Anschauung, man sollte wenigstens erwarten, daß das Abklingen der Trubung bei weiterer Entwässerung sehr viel langsamer verläuft, resp sich auf ein größeres Intervall erstreckt als das Anwachsen derselben. Sodann ist das trockene Kieselsauregel optisch, mechanisch usw ganz außerordentlich ähnlich eingetrockneten organischen Emulsoiden wie Gummi arabicum, Eiweiß, Gelatine usw. Man müßte auch für diese Gele eine analoge Beschaffenheit gasformig-fest annehmen, wofur keinerlei Anhaltspunkte vorliegen. Ferner kennen wir nachweislich feste Schaume wie Bimstein, Laven usw, Systeme, die denen eingetrockneter Kieselsaure aber durchaus unahnlich sind. Weiterhin mußte auch die Dichte dieser lufterfullten Gele in weit größerem Maße abnehmen als tatsachlich gefunden wurde, falls man nicht unwahrscheinlich weitgehende Kondensationen des betreffenden Gases annimmt. Wenn z. B nach D Brewster das Volum der lufterfullten Raume $^3/_4$ des ganzen betragt, so mußte ein solches System insgesamt eine Dichte unter 1 haben (Dichte von $SiO_2 = 2.2$, von Luft bei Atmospharendruck 0.0012), es müßte auf Wasser schwimmen, was indessen keineswegs der Fall ist usw.

[1]) Hier waren quantitative Bestimmungen der Trubungsstärke von großtem Werte.

Als wahrscheinlichste Erklärung des weiteren Verlaufs nach dem Umschlag erscheint nun dem Verfasser folgende: Das Volum der Gasbläschen nimmt nach dem Umschlag nicht weiter zu, vielmehr wieder ab, und verschwindet vollständig, wenn das Gel wieder durchsichtig geworden ist. Die Ursachen für das Kleinerwerden der Bläschen sind diese: Wir haben oben angenommen, daß die Bläschen wesentlich aus Wasserdampf, höchstens unter Zumischung von Luft, bestehen. Bei einer weiteren Verdampfung des Wassers aus dem ganzen System erscheint es nun selbstverständlich, daß das bereits in dampfförmigem Zustande befindliche Wasser leichter ausgetrieben resp. ausgesaugt werden kann als das vom Kolloid noch in flüssigem Zustande und in festerer Form absorbierte. Denn um letzteres Wasser zu verdampfen, muß nicht nur die gewöhnliche Verdampfungsarbeit geleistet werden, sondern eine Zusatzarbeit, die der Dampfdruckerniedrigung in kapillaren Räumen entspricht[1]). Auf diese Weise ist der in dem Gel schon gebildete Wasserdampf leichter entfernbar als das noch flüssige Wasser; die Blasen werden sich daher verkleinern. Hinzu kommt aber als besonders wesentlich der Umstand, daß, wie a. a. O. geschildert wurde[2]), bei der Wasseraufnahme von Kolloiden eine Kontraktion, bei der Wasserabgabe entsprechend eine Dilatation des Gesamtsystems stattfinden kann. Bekanntlich kann diese Kontraktion unter Umständen so weit gehen, daß das Gesamtvolum nicht nur kleiner als nach der Mischungsregel, sondern absolut kleiner als die Summe der Anfangsvolumina von Gel und aufgenommenem Wasser ist. Analoges gilt für die Dilatationen umgekehrt beim Eintrocknen gequollener Kolloide. So dehnt sich z. B. die noch stark wasserhaltige lufttrockene Stärke nach den Messungen von H. Rodewald[3]) um 7.3% aus, wenn sie über Schwefelsäure 16.33% ihres Gewichtes an Wasser verliert. Es erscheint kaum zweifelhaft, daß analoge Kontraktionen und Dilatationen auch beim Kieselsäuregel wie bei allen andern Gelen vorkommen wer-

[1]) Siehe hierüber die Lehrbücher der Physik, ferner R. Zsigmondy (l. c.).

[2]) Wo. Ostwald, Grundr. 3. Aufl. S. 149ff.

[3]) H. Rodewald, Z. f. physik. Chem. 24, 193 (1897).

den. Da nun aber laut obigen Messungen das Außenvolum eines Kieselsäuregels nach dem Umschlag konstant bleibt, so kann diese Dilatation beim Austrocknen nun **innerhalb** des Dispersoids stattfinden. Die Wabenwände, die wir uns nach dem Wabenvolumen zu gequollen (hydratisiert) vorstellen müssen, desgleichen der noch leichtflüssigere, von der Gasblase an die Wand gedrängte Wabeninhalt erfahren beim weitern Austrocknen eine Dilatation, die absolut um so größer sein muß, je wasserhaltiger die betreffenden Schichten anfänglich sind. Hierdurch werden ebenfalls die Gasbläschen verkleinert und ihr Verdampfen oder Wiederauflösen begünstigt. Schematisch ist dieser Vorgang in Fig. 7, untere Reihe dargestellt.

Mit diesem der Entstehung symmetrischen Verschwinden der Gasbläschen nimmt auch die optische Heterogenität wieder ab, und wir erhalten ein klares Gel, das sich von einem kurz vor dem Umschlag befindlichen insbesondere dadurch auszeichnet, daß es trotz eines geringeren Wassergehaltes infolge der inneren Dilatation eine geringere Dichte besitzt.

Mit weiterer Austrocknung nimmt auch, entsprechend der weiteren Dilatation, die Dichte stetig langsam ab (s. Tab. 1).

Bei der Wiederwässerung findet nun ebenfalls bis zum Umschlag keine Volumänderung, speziell keine Ausdehnung des ganzen Systems statt, trotzdem Wasser aufgenommen wird. Dies ist offenbar nur möglich, wenn zunächst eine gewaltige innere Kontraktion im System stattfindet, wie dies ja bei der Wasseraufnahme auch anderer Gele der Fall ist (siehe Grundr. l. c. 3. Aufl., S. 151 ff.). Dieselbe Annahme, die das Verhalten des Gels bei der Entwässerung nach dem Umschlag verständlich machte, die Annahme einer Dilatation über die arithmetisch berechnete Summe hinaus, erklärt auch das Auftreten des Umschlags bei der Wiederwässerung. Es findet umgekehrt eine Kontraktion insbesondere des flüssigen Wabeninhaltes bei zunehmendem Wassergehalt statt, die ein kleineres absolutes Volum von Gel und Wasser ergibt, analog dem Volumverlust von 7,3%, den eine über Schwefelsäure getrocknete Stärke umgekehrt beim Stehen an der Luft erleidet. Es entsteht ebenfalls eine Zugspannung im Innern jeder Wabe und ebenfalls zerreißt bei kritischer Spannung der Wabeninhalt unter Bildung einer Dampfblase.

Mit steigendem Wassergehalt nimmt der absolute Betrag der Kontraktion naturlich ab; der Wabenhohlraum fullt sich wieder unter gleichzeitiger Hydratation von Wabenwand und -inhalt usw.

Die allgemeine Tatsache, daß das Trübungsphanomen bei der Wasserung im allgemeinen weniger ausgesprochen ist als bei der Entwasserung, erklärt sich ungezwungen dadurch, daß bei der Wasserung auch das Wabengerüst Zeit hat, sich zu hydratisieren, damit aber weicher und nachgiebiger zu werden, d. h. eine für das Entstehen großer Zugspannungen ungunstigere Ansatzflache abgibt. Die Moglichkeit, umgekehrt wie bei der Entwässerung, durch möglichst langsames, vorsichtiges Befeuchten die Trubung ganz zu uberspringen, beruht augenscheinlich ebenfalls auf dieser gleichzeitigen Hydratisierung von Wabenwand und -inhalt und der auf diese Weise vermiedenen Entstehung großerer und insbesondere kritischer Zugspannungen. — Fur die Verschiebung des Umschlagspunktes beim Wassern infolge von Alter, Herstellungsweise usw. ist in ganz analoger Weise wie bei der Entwasserung die Variation von Dispersitatsgrad und Hydratation verantwortlich zu machen.

Es ergibt sich aus diesen Ausfuhrungen, daß die adsorbierte Luftmenge keinen notwendigen Faktor fur das Entstehen der Trubung darstellt, sondern sich nur gemaß der Konzentrationsfunktion der Adsorption uber den ganzen Wasserungs- und Entwasserungsprozeß gleichsam daruber legt. Daß die Folgen dieser Verschiebung im Adsorptionsgleichgewicht, z. B. durch Austreten von Luft in Wasser die Trubungserscheinungen beeinflussen, verstarken oder abschwächen konnen, soll hiermit nicht in Abrede gestellt werden. Dies gilt speziell fur den Umschlag bei der Entwasserung. Daß aber das Austreten von Luftblasen nicht allein fur das Trubungsphanomen verantwortlich gemacht werden kann, ergibt sich am deutlichsten daraus, daß das wasserarme Gel bei der Wasserung auch vor dem Umschlag schon Luftblasen hervortreten laßt, ja daß das Gel um so luftreicher zu sein scheint, je wasserarmer es ist. Es ist aber nicht einzusehen, warum erst bei dem Wassergehalt des Umschlagspunktes die Abscheidung der Luft die hochdisperse Form annehmen soll, die zum Trubungseffekt fuhrt, nachdem schon in fruheren

Entwässerungsstadien nicht geringere Luftmengen abgeschieden worden sind. Auch kann an dieser Stelle nicht etwa Luft von außen eintreten, wie dies gelegentlich bei dem Entwässerungsumschlag angenommen wurde, da die Erscheinung ja auch bei völligem Eintauchen unter Wasser stattfindet. Der Einwand, den z. B. H. Freundlich (l. c S. 491) gegen die Möglichkeit der allmählichen Wiederfüllung des Wabeninhaltes beim Eintrocknen unterhalb des Umschlagspunktes erhebt: daß nämlich infolge des größeren Luftgehaltes in wasserärmeren Gelen eine Zusammenziehung des Wabeninhaltes nicht möglich wäre, gilt nur solange, als man die Luft als in abgegrenzten Volumina im Gel annimmt. Faßt man dagegen die Luft als adsorbiert auf, und schreibt ihr weiterhin keine integrierende Rolle für das Zustandekommen des Umschlags zu, so verschwindet die erwähnte theoretische Schwierigkeit vollkommen[1])

10. Kritische Trübungen. Schon auf den vorangehenden Seiten ist mehrfach auf die interessanten Trübungserscheinungen aufmerksam gemacht worden, welche allgemein in den Anfangsstadien der Entmischung zweier molekulardispers gelöster Phasen auftreten Wohl bei jeder Abscheidung (oder Neubildung) einer Phase wird ein hoch- und kolloiddisperses Stadium vor dem Zusammentritt zu zusammenhängenden größeren Volumina durchlaufen, und während dieses Stadiums treten Trübungsphänomene sehr verschiedener Intensität und Beständigkeit auf. Dies gilt z. B für die Entmischung zweier gegenseitig gelöster Flüssigkeiten bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze infolge Temperatur- oder Konzentrationsvariation, bei der Abscheidung fester Phasen aus analogen Gründen, ferner aber vor und nach der Verflüssigung resp. Verdampfung eines Gases resp. einer Flüssigkeit, bei Systemen mit flüssigem, gasförmigem und festem Dispersionsmittel usw. Besonders ausgesprochen werden diese Trübungen in den sog. „kritischen Gebieten", d. h bei den Temperatur- und Konzentrationsgrenzen, bei denen die betref-

[1]) Eine weitere Diskussion der mannigfaltigen Ansichten verschiedener Forscher über die Theorie der Trübung in Kieselsäuregelen würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen.

fenden Phasen **unbegrenzt** miteinander mischbar oder loslich werden, resp. bei denen die Eigenschaften von Dampf und Flüssigkeit kontinuierlich ineinander ubergehen[1]). Handelt es sich um wesentlich farblose Systeme, so treten ganz dieselben weißlichen Trübungen mit vorangehenden „Opaleszenzerscheinungen“ auf, wie wir sie an typischen Emulsoiden kennen gelernt haben.

Von Einzelheiten dieser Trubungsphänomene wurde S. 25 die große zeitliche **Bestandigkeit**, ferner S. 31 die **Abhangigkeit der Trübungsstärke von der Konzentration** (bei kritischen Flussigkeitsgemischen), desgleichen S. 36 der **allgemeine Verlauf der Trubungsstarke bei der Entmischung** (**Auftreten eines Trubungsmaximum** usw.) besprochen. Die eingehendere Erorterung der reichhaltigen Literatur uber diese Trubungsphanomene wurde hier zu weit fuhren[2]). Nur folgende wichtige Punkte seien kurz zur allgemeinen Charakteristik dieser Erscheinungen erortert.

---

[1]) Naheres uber die Definition der kritischen Gebiete, siehe z. B Wilh Ostwald, Grundr d allgem Chemie, Dresden 1909, 4 Aufl S. 336ff.

[2]) Die wichtigsten experimentellen Arbeiten uber kritische Flussigkeitstrubungen sind. F. Guthrie, Phil Mag (5), 18, 30, 504 (1884), Wilh. Ostwald, Lehrb 2 Aufl II, 2, S 666ff., V. Rothmund, Z f physik Chem. 26, 446 (1898), 63, 54 (1908), J Friedlander, ibid 38, 385 (1901), D. Konowalow, Ann d. Physik 10, 360 (1903), 12, 1160 (1903), Journ. chim phys 5, 8 (1907), Chr. Fuchtbauer, Z. f physik Chem 48, 552 (1904), G. Antonow, Journ. Chim phys 5, 364, 372 (1907), D E. Tsakalatos, Z. f. physik Chem 68, 32 (1910), A Schukarew, ibid. 71, 90 (1910), J. Timmermans, ibid 58, 129 (1907), C Benedicks, Koll -Zeitschr 7, 290 (1910), bez Theorie besonders Wilh Ostwald, l c; V. Rothmund, l c, F G. Donnan, Z f. physik Chem 31, 48 (1899), 46, 197 (1903), M von Smoluchowski, Ann d. Physik 25, 205 (1908), A Einstein, ibid. 33, 1275 (1910); Wo Ostwald, ibid 36, 848 (1911) usw.

Aus der großen Literatur uber die optischen Eigentumlichkeiten von homogenen Flussigkeiten in der Nahe des kritischen Punktes seien folgende Arbeiten hervorgehoben: M. Avenarius, Ann. Phys Chim. 151, 306 (1874), Wilh. Ostwald, Lehrb 2. Aufl. 2, II, S. 684 (1896ff.); M. Altschul, Z f physik. Chem 11, 578 (1893), K. von Wesendonck, Naturw. Rundschau 9, 210 (1894); 22, 145 (1907), Verh. d. D. physik. Ges. 10, 483 (1908); D. Konowalow, Ann. d. Phys. 10, 360 (1903), F G. Donnan, Chem. News 90, 139 (1904),

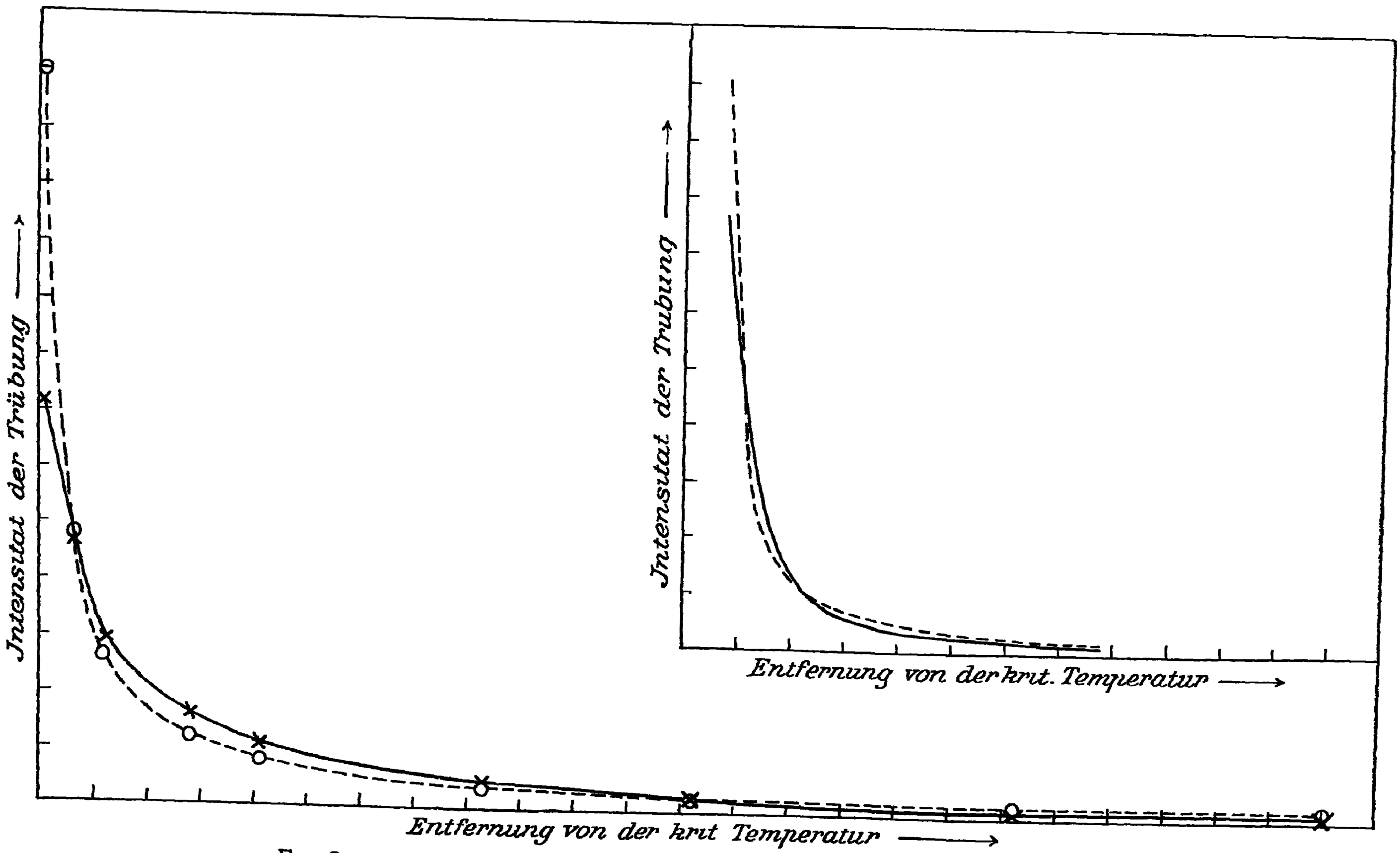


Fig. 8.
Abhangigkeit der Trubungsstarke von kritischen Isobuttersäure-Wassergemischen von der Entfernung

Fig 9.
Abhängigkeit der Trubungsstarke von Áthylen im kritischen Gebiete von der Entfernung vom

Wie erwähnt, nimmt die Stärke der Trübung zu mit der Annäherung an den kritischen Punkt, sowohl bei einer Flüssigkeit im kritischen Verdampfungsgebiet als auch bei einem kritischen Flüssigkeitsgemisch. M. von Smoluchowski (l. c.) hat nun eine quantitative Gesetzmäßigkeit theoretisch abgeleitet, welche diese Zunahme mit dem Abstand der Beobachtungstemperatur von der kritischen verknüpft. Bezeichnet i die Trübungsstärke, T die entsprechende Beobachtungstemperatur und T_k die kritische Temperatur, so gilt die Gleichung

$$i\,(T - T_k) = \text{Konst.}$$

Die Trubungsstärke ist mit andern Worten einfach umgekehrt proportional dem Abstand der Beobachtungstemperatur von der kritischen

Von W H. Keesom (l. c.) ist nun fur die kritische Trubung des Athylens (also einer homogenen Flüssigkeit im kritischen Verdampfungsgebiet), und von Wo. Ostwald (l. c) für die Trubung kritischer Flüssigkeitsgemische (Isobuttersaure-Wasser, Versuche von J. Friedlander, l. c.) gezeigt worden, daß dieses Gesetz in erster Annaherung wirklich zutrifft Fig. 8 und 9 zeigen dies graphisch, die gestrichelten Kurven geben die berechneten, die ausgezogenen die beobachteten Werte wieder Die Art der Abweichungen ist in beiden Fallen bis in die Einzelheiten fast identisch Insbesondere ergibt sich in beiden Fallen eine Ungultigkeit der Formel in unmittelbarer Nahe des kritischen Punktes, hier sind die beobachteten Werte stets kleiner als die berechneten Allerdings ist zu beachten, daß hier auch der Anstieg der Kurven außerordentlich steil ist, so daß ein nur kleiner Fehler in der Temperaturbestimmung oder in der Einstellung der Temperatur usw schon eine große Differenz in der Lage der Punkte ausmacht. Wegen weiterer Einzelheiten vgl die zitierten Originalarbeiten

M Travers und F. Usher, Z f physik Chem 57, 365 (1906), S Young, Proc. Roy Soc 78, 262 (1906), V Rothmund, Z f physik Chem. 63, 54 (1908); F B Young, Phil Mag. (6) 20, 793 (1910), W. H Keesom, Ann. d. Phys 35, 591 (1911), S B Schryver, Koll-Zeitschr. 8, 234 (1911) usw Weitere Literatur uber experimentelle Einzelheiten findet sich in der ausgezeichneten Zusammenfassung von J P Kuenen, Die Zustandsvergleichung usw Braunschweig 1907, S 34ff Von neueren theoretischen Arbeiten uber die „Natur der kritischen Trubung“ vgl insbesondere M von Smoluchowski, Ann d Phys 25, 205 (1908), A Einstein, ibid 33, 1275 (1910).

Sodann ist ebenfalls auf S. 36 schon angedeutet worden, daß auch die kritische Trübung speziell von Flüssigkeitsgemischen, analog der Trübung anderer disperser Systeme, durch Zusätze beeinflußt werden kann. Genauere Untersuchungen über diesen Einfluß sind insbesondere von V. Rothmund (l. c. 1908) angestellt worden. Als Maß diente die durch Vergleich mit einem Satz getrübter Gläser bestimmte Trübungsstärke im gleichen Temperaturabstand von der Sättigungstemperatur (siehe vorangehenden Abschnitt) Allgemein ergab sich an kritischen Buttersäure-Wassergemischen, daß in der Regel durch Zusätze die Intensität der kritischen Trübung vermindert wird. Unter Umständen ist diese Herabsetzung so stark, daß praktisch überhaupt keine deutliche Trübung mehr auftritt, resp. das System sich, ohne meßbare Zeit in dem hochdispersen Zustand zu verweilen, sofort grobdispers entmischt. Am deutlichsten zeigt sich dies bei einem Zusatz von 1.5 Mol NaCl, 2 Mol KCl, 2 Mol KBr, 2 Mol HCl und 2 Mol Traubenzucker. Es erweisen sich also sowohl Elektrolyte wie Nichtelektrolyte wirksam. Bei verdünnteren Lösungen dieser Stoffe sowie bei andern Salzen und Säuren ist die Trübung zum mindesten überall vermindert Die einzige bisher gefundene Ausnahme macht das Naphthalin, das allerdings praktisch nur in Buttersäure, nicht im Wasser löslich ist, es verstärkt die Trübung. Charakteristisch ist ferner der Umstand, daß erst relativ große Konzentrationen der zugesetzten Stoffe die Wirkung hervorbringen, sowie daß elektrische Einflüsse (stärkere Wirkung mehrwertiger Ionen usw.) nicht zu beobachten sind

Das geschilderte Verhalten der Zusätze ist nun, worauf hier nur kurz hingewiesen werden kann, durchaus im Einklang mit den koagulierenden resp dispersitätsverringernden Einflüssen von Zusätzen auf ausgesprochen solvatisierte, emulsoide Kolloide[1]). Allerdings entsprechen die Variationen der kritischen Trübungsstärke infolge von Zusätzen nicht streng Koagulationsvorgängen. Es handelt sich nämlich hier nicht um Dispersitätsverringerungen schon vorhandener kolloid-

[1]) Freilich nicht im Einklang mit dem Verhalten der Suspensionskolloide, das bisher vorwiegend zu einem, erwartungsgemäß negativ ausfallendem Vergleich herangezogen wurde (siehe V. Rothmund, l c).

disperser Systeme — wenigstens nicht in erster Linie — sondern zunächst um das Herausschieben der Bildung solcher Dispersoide aus molekulardispersen Systemen. Verhindert kann das Auftreten eines solchen Stadiums nie völlig werden, da notgedrungen jede derartige Abscheidung über ein kolloides Dispersitätsgebiet führen muß, ehe die makroheterogene Phasentrennung erfolgt. Wohl aber können durch derartige Zusätze sowohl das Erscheinen des kolloiddispersen Stadiums herausgeschoben, als auch insbesondere die Existenzdauer abgekürzt und eine gute Ausbildung desselben verhindert werden. Wir haben hier also mehrere parallele Wirkungen der Zusätze auf die Intensität, Dauer und Lage der kritischen Trubung zu unterscheiden, von denen nur eine völlig mit der Koagulation bereits existenter emulsoider Kolloide unmittelbar verglichen werden kann. —

Anhangsweise sei noch kurz auf die überaus interessanten Trubungsphänomene an kristallinischen Flüssigkeiten hingewiesen[1]). Da es sich hier in vielen Fallen zweifellos um Dispersoide kolloiden Dispersitatsgrades handelt[2]), wäre von vornherein eine Diskussion dieser Erscheinungen hier wohl am Platze. Indessen ist diese Auffassung noch so neu und wenig entwickelt worden, daß die ganz beträchtliche Arbeit der Sichtung und Diskussion der Tatsachen von dispersoidchemischem Standpunkt aus noch zu leisten ist.

§ 4. Spezielles über Trübungserscheinungen metallischer Dispersoide.

1. Seitliche Strahlung bei Metallsolen. Allgemeines.

Auch Dispersoide mit Eigenfarbung konnen bekanntlich getrubt sein, wie etwa die „milchige“ Beschaffenheit

---

[1]) Aus der uberaus reichhaltigen Literatur uber kristallinische Flussigkeiten usw. seien die Hauptwerke angefuhrt: O. Lehmann, Flussige Kristalle u. kristallin. Flussigkeiten, Leipzig 1904 (Hauptwerk); die neue Welt der flussigen Kristalle, Leipzig 1911 (kurzerer und neuerer Uberblick). Ferner R. Schenk, Kristallin. Flussigkeiten, (Leipzig 1905); ders. Bericht u d. neuern Untersuchungen an kristallin. Flussigkeiten, Jahrb. f Radioaktivität 6, 572 (1909).

[2]) Siehe z. B. P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr 3, 166 (1908), 4, 59 (1909), G. Wulff, Z. f. Kristallogr. 46, 261 (190); Ann. d.

vieler anorganischer Suspensoide (kolloider Schwefel, kolloides Antimon- und Arsentrisulfid usw.) dartut Insbesondere zeigen auch Metallsole, speziell solche groberen Dispersitätsgrades, Trubungsphänomene, die mit den verschiedensten Namen „Metallschimmer“, „Oberflachenschimmer“[1]), „Bronzeschimmer“, „Seidenglanz“, „Irisieren“ usw. in der Literatur bezeichnet werden In allen diesen Fallen handelt es sich um echte Trubungen in dem oben S 6 strenger definierten Sinne um seitliche Ausstrahlung eines Teiles des eintretenden Lichtes. Qualitativ erkennt man diese Erscheinung am besten, indem man sich mit dem Rücken zur Lichtquelle z. B. zum Fenster stellt und dann das zu untersuchende Sol etwas seitlich vor einen dunkeln, moglichst schwarzen Hintergrund hält, wenn man, mit andern Worten, das Dispersoid „in Aufsicht“ betrachtet[2]). Durch diese Anordnung wird die Eigenfärbung des Sols weitgehend ausgeschaltet, wahrend die seitlich gebrochenen reflektierten und gebeugten Strahlen nun ungestört zum Vorschein kommen können. Der „Seidenglanz“ erscheint am auffälligsten bei Bewegung der Flussigkeit, speziell beim langsamen Umruhren derselben mit einem Glasstab Er beruht auf der gleichartigen raumlichen Orientierung und entsprechend gleichsinnigen Anderung des ausgestrahlten Lichtes von vorwiegend kristallinischen resp wenigstens anisodimensionaler Teilchen

Die Trübungserscheinungen in Metallsolen beanspruchen von vornherein ein besonderes Interesse wegen der abnormen

---

Physik [4] 35, 182 (1911); F. Stumpf, Physik Zeitschr 11, 780 (1910), Wo. Ostwald, Koll-Zeitschr 8, 269 (1911), H Descha, Z f. Kristallogr 50, 24 (1911), E Bose, Physik Zeitschr 12, 60 (1911), daselbst frühere Arbeiten desselb. Verf; vgl ferner die Untersuchung von D Vorländer, Ber d. d. Chem Ges 40, 1966 (1907), gemaß der durch Mischung nicht kristallinisch flüssiger Substanzen kristallinische Systeme entstehen konnen.

[1]) Dieser Name gilt nicht für die Beschaffenheit der außern makroskopischen Grenzflache des Systems, sondern ist eine Übertragung der anderswo an dunnen Hautchen beobachteten Farberscheinungen auf die innere Oberflache zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, z. B. bei Betrachtung durch die Gefäßwand

[2]) Noch besser freilich kommt die Trübung bei scharf einseitiger Belichtung, z. B. durch den Strahl einer Projektionslampe in dunklem Raume zum Vorschein (siehe Kap. 3, Tyndallphänomen).

allgemeinen optischen Eigenschaften der Metalle. Was zunächst die Brechung des Lichtes in Metallen anbelangt, so wissen wir seit den Untersuchungen von A. Kundt[1]), daß höchst interessanterweise das Licht in einigen Metallen nicht nur schwächer gebrochen wird als z. B. durch Wasser, sondern daß der Brechungskoeffizient n sogar kleiner als 1 ist. Nachfolgende Tab. 5 gibt einige solcher Werte für den Brechungskoeffizienten dünner Metallschichten für rote, gelbe und braune Strahlen.

Tab. 5.

Brechungskoeffizienten einiger Metalle nach A. Kundt, Du Bois und H. Rubens.

Metall	Roter Strahl n ($n_d - n_m$)	Gelber Strahl n ($n_d - n_m$)	Blauer Strahl n ($n_d - n_m$)
Silber	—	0.27 (— 1.06)	—
Gold	0 38 (— 0.95)	0 58 (— 0.75)	1 00 (— 0 33)
Kupfer	0 45 (— 0 88)	0 65 (— 0 68)	0.95 (— 0 38)
Platin	1.76 (+ 0 43)	1 64 (+ 0 31)	1 44 (+ 0 11)
Eisen	1 81 (+ 0.48)	1.73 (+ 0 40)	1 52 (+ 0 19)
Nickel	2 17 (+ 0 84)	2 01 (+ 0 68)	1 85 (+ 0 52)
Wismut	2 61 (+ 1.28)	2 26 (+ 0.93)	2 13 (+ 0 80)
Kobalt	3 10 (+ 1 77)	2 76 (+ 1 43)	2 39 (+ 1.06)

Für metallisches Natrium fand P. Drude[2]) gar den Wert von 0.0045 Auf der andern Seite besitzen Nickel, Wismut und Kobalt ein außerordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen, das beim Kobalt sogar beträchtlich über dasjenige des Diamanten (n = 2.487 für gelbes Licht) hinausgeht. Noch größer ist schließlich der Brechungskoeffizient des Selens, der mit n = 3.14 (für λ = 0.50, grün) den höchsten bisher für sichtbare Strahlen überhaupt gemessenen Brechungsindex darstellt[3]).

[1]) A Kundt, Wiedemanns Ann. 34, 469 (188); 36, 824 (1889); siehe auch die zusammenfassende Darstellung in O D. Chwolson, Lehrb. d. Physik 2, S. 398 (1904).

[2]) Siehe O D. Chwolson, l c S. 400

[3]) R W. Wood, Phil. Mag. (5) 46, 380 (1898).

Ebenfalls einiges Interesse besitzt in diesem Zusammenhang das Reflexionsvermogen der Metalle, das bekanntlich bei einigen derselben, z. B. beim Silber, außerordentlich groß ist. Folgende Tabelle 6 gibt einige Beispiele im sichtbaren Spektrum nach den Messungen von E. Hagen und H. Rubens[1]). R ist dabei die Prozentzahl der reflektierten Strahlen.

Tab. 6.
Reflexionsvermögen einiger Metalle nach E. Hagen und H. Rubens

Wellenlänge	Silber	Gold	Kupfer	Platin	Nickel
0 450 (violett)	90.5	33 1	37 0	54 7	59 4
0.500 (grün)	91 3	47 0	43 7	58.4	60 8
0.600 (orange)	92.6	84 9	71 8	64 2	64.9
0 700 (rot)	94.6	92 3	83 4	69.0	68 8

Silber ist also ausgezeichnet durch ein außerordentlich hohes Reflexionsvermogen fur alle sichtbaren Strahlen, wahrend die Reflexion bei Gold und Kupfer klein ist fur violettes und blaues Licht, dagegen stark ansteigt für gelbes und rotes. Bei Platin und Nickel nimmt das Reflexionsvermogen zwar im gleichen Sinne, aber sehr viel weniger zu

Beim Vergleich nun von Brechungskoeffizient und Reflexionsvermogen muß statt des einfachen Brechungsindex die Brechungsdifferenz mit einem gegebenen Medium, z. B. Wasser (n = 1.33), in Betracht gezogen werden. Diese ist in Tabelle 5 in Klammern beigefugt worden, sie ist bei Brechungskoeffizienten unter dem des Wassers negativ, bei höheren Indices positiv Es zeigt sich, daß entsprechend dem oben angefuhrten allgemeinen Zusammenhang zwischen Brechung und Reflexion auch hier das Reflexionsvermogen zunimmt mit wachsender Brechungsdifferenz, wenigstens in erster Annäherung[2]). Dies gilt sowohl fur den Vergleich der

[1]) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Physik (4) 8, 1, 432 (1903); vgl. auch O. D. Chwolson, l. c. S. 289.

[2]) Es kann sich hier naturlich nur um halbquantitative Beziehungen handeln, da bekanntlich die Gesetzmaßigkeiten der Metalloptik vielfach wesentlich verschieden sind von denen nichtmetallischer Systeme. Naheres siehe in Kap. 9.

Metalle untereinander (Silber > Gold > Kupfer), als auch für den Vergleich der Werte bei verschiedenen Wellenlängen (rot > gelb > blau). Brechungsdifferenz und Reflexionsvermögen gehen also auch hier symbat. Allerdings finden sich auch Ausnahmen (so ist die Brechungsdifferenz bei Nickel erheblich größer als bei Platin, das Reflexionsvermögen beider Metalle ungefähr gleich usw.).

Für die Erscheinungen der Brechungs- und Reflexionstrübung in Metallsolen bedeuten diese Tatsachen zunächst, daß sich Silber-, Gold- und Kupferhydrosole anders in bezug auf die seitliche Strahlung verhalten werden als Platin-, Nickel-, Kobalt- usw. -hydrosole. Während letztere sich in bezug auf den Charakter der Brechungs- und Spiegelungstrübung mehr an die gewöhnlichen nichtmetallischen Suspensoide mit optisch dichterer disperser Phase anschließen werden, müssen bei den erstgenannten drei Metallsolen Ähnlichkeiten bestehen z. B. mit der Trübung von Schaumen, d. h. Dispersoiden von der Zusammensetzung Fl + G. Die Tatsache, daß Silber-, Gold- und Kupferteilchen optisch weniger dicht sind als Wasser, ergibt in Anschluß an die Ausführungen auf S. 13 ganz besonders günstige Vorbedingungen für das Auftreten „äußerer" totaler Reflexion und damit besonders intensiver seitlicher Strahlung. Man sollte also speziell bei gröberen Metalldispersoiden mit Silber, Gold oder Kupfer als disperser Phase unter sonst vergleichbaren Umständen eine größere seitliche Strahlung erwarten als z. B. bei Platin-, Nickel- usw. -dispersoiden, wobei freilich nicht zu vergessen ist, daß totale Reflexion streng genommen nur bei solchen Strahlen eintreten kann, die nicht stark von dem betr. Metall reflektiert werden[1]. In der Tat ist, obwohl quantitative Messungen nicht vorliegen, der „Metallschimmer" bei Gold- und Silbersolen ganz besonders ausgesprochen und zweifellos stärker als z. B. bei kolloidem Platin. Insbesondere zeigen aber auch flüssige und feste Natriummetall-Dispersoide besonders deutlich ausgesprochenen „Bronzeschimmer"; dies gilt z. B. für die kolloiden Lösungen in flüssigem Ammoniak (bei niederer Tem-

[1] Siehe z. B. B. Walter, Die Oberflächenfarben (Braunschweig 1895), 27 ff., ferner Kap. 9 dieses Buches.

peratur)[1]), ferner in Steinsalz[2]) usw., ein weiterer Hinweis auf die große Wichtigkeit einer großen und negativen Brechungsdifferenz für das Auftreten starker Strahlung in Metallsolen[3]).

Schließlich sei noch kurz auf die Eigenart kolloider Metalle hingewiesen, die sich aus ihrer großen elektrischen Leitfähigkeit ergibt. Wie schon A. Kundt fand, ist die Reihenfolge der Brechungsexponenten der Metalle ungefähr dieselbe wie die ihrer elektrischen und Wärme-Leitfähigkeit. Fernerhin ist nach Cl. Maxwell das Quadrat der Brechungskoeffizienten (für sehr große Längenwellen) gleich der Dielektrizitätskonstante des betreffenden Metalls usw. Näheres über Metalloptik siehe die Lehrbücher sowie Kap. 9 des vorliegenden Buches. Da die Theorie des Lichtes seit Cl. Maxwell eine elektromagnetische ist, so ergeben sich aus diesen Beziehungen mannigfaltige Konsequenzen auch für die Theorie der Strahlung in Metallsolen (siehe weiter unten S. 85 ff.).

2. *Einfluß von Schichtdicke und Dispersitätsgrad auf Brechungsexponent und Reflexionsvermögen von Metallen.*

Von besonderer Wichtigkeit erscheint nun die Frage nach dem Verhalten von Brechungsexponent und Reflexionsvermögen metallischer Stoffe bei verschiedenem Dispersitätsgrad resp. bei verschiedener Schichtdicke. Obgleich diese Frage für die Theorie der Färbung in Metalldispersoiden grundlegend ist, finden sich in der Literatur nur wenige experimentelle Untersuchungen zu ihrer

[1]) Siehe J. Bronn, Ann. d. Physik 16, 166 (1905), Wo. Ostwald, Koll. Beih. 2, 437 (1911).

[2]) Siehe z. B. H. Siedentopf, Verh. d. D. physik. Ges. 3, 260 (1905).

[3]) Von besonderm Interesse wäre ein experimenteller Vergleich extremer Fälle, z. B. ein solcher zwischen kolloidem, metallischem Natrium in organischen Dispersionsmitteln mit möglichst großem Brechungsindex und kolloidem Kobalt oder Selen in wäßrigem Dispersionsmittel. Auch ein Vergleich derselben dispersen Phase in stark variierenden Dispersionsmitteln, z. B. von Metalldämpfen resp. -nebeln und analogen flüssigen Dispersoiden (Na-Nebel und Na-Organosole), ferner etwa von Goldhydro- und -organsolen in bezug auf Quantität und Qualität der seitlichen Strahlung wäre interessant.

Lösung. Der erste, der darauf aufmerksam machte, daß sich die optischen Konstanten der Metalle wesentlich mit der Schichtdicke ändern konnen, war W. Wernicke[1]). Dieser Forscher wies darauf hin, daß z. B. „die optischen Konstanten des Silbers in molekularem Zustande notwendig verschieden sein müssen von dem des kohärenten Silbers.“ Hierbei versteht dieser Forscher unter „molekularem Silber“ solches in feinzerteiltem, d. h. dispersem Zustand Auch nach P. Drude[2]) „kann man annehmen, es besitze die Silberschicht nur von einer gewissen Dicke an die optischen Konstanten einer massiven Silberschicht, dagegen für geringere Dicken andere Konstanten, deren Werte man aus Experimenten mit massiven Silberschichten nicht entnehmen kann.“ Letzerer Forscher gibt nun auf Grund der Messungen von W. Wernicke, O. Wiener[3]) und seiner eigenen die erste Tabelle uber den Einfluß der Schichtdicke speziell auf das Reflexions- (und Absorptions-) Vermogen des Silbers. Er gelangt zu dem Schluß, daß der Brechungskoeffizient bei Schichtdicken unterhalb 10 μμ Durchmesser nicht mehr den Wert 0.18 (siehe die folgende Tabelle) beibehält, sondern ganz wesentlich ansteigt. Die Rechnung ergibt folgende Zahlen:

Schichtdicke.	10 3 μμ	8 8	7.4	5 9	4 4	2 9	1 5 μμ
n	0.18	0.18	0.70	1.44	2 80	4.00	4.00

Es ist m. a W. der Brechungskoeffizient von hochdispersem Silber mehr als 22mal so groß wie der des „kompakten“ Metalls Freilich ergibt sich aus obigen Zahlen, daß diese starke Variabilitat erst eintritt bei relativ großen Dispersi-

---

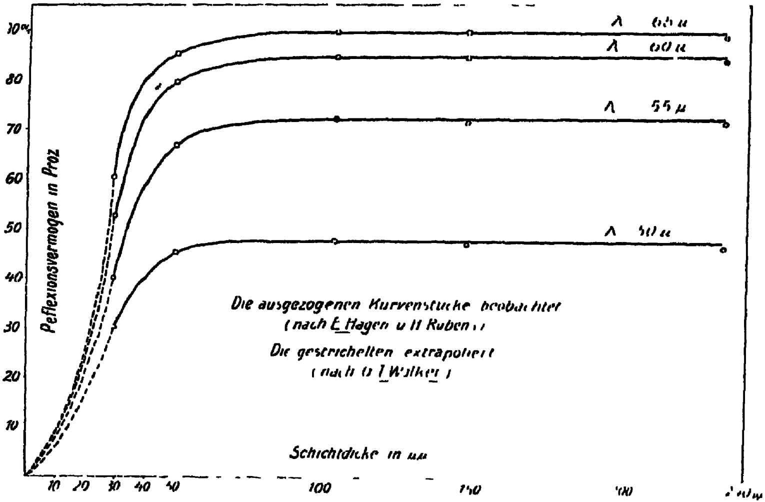
[1]) W. Wernicke, Poggendorfs Ann 159, 198 (1876); ibidem Eiganzungsb 8, 68 (1878); Wiedem Ann. 51, 448 (1894); 52, 521 (1895).

[2]) P. Drude, Wiedem Ann 39, 481 (1890), 50, 595 (1893), 51, 77 (1894); Drudes Ann.

[3]) O Wiener, Wiedem Ann. 31, 629 (1887), siehe auch G Quincke, Poggend. Ann 129, 178 (1866), E. Hagen und H Rubens, Drudes Ann. 8, 1 und 432 (1907), Vertr. phys Ges 4, 55 (1902), G T Walker, Drudes Ann. 10, 189 (1903); D. Shea, Wiedem Ann 47, 202 (1892) usw. Man findet eine neuere Darstellung der Metalloptik mit zahlreichen Literaturangaben bei A Pfluger in H. Kaysers Handb. d Spektrosk, Leipzig 1908, Band 4 Von neueren Arbeiten seien noch genannt: F. Kaempf, Ann. d Physik 16, 312 (1905); A. Partzsch und W Hallwachs, ibid 41, 247 (1913).

tatswerden, die indessen gerade in dem für Kolloide charakteristischen Dimensionsgebiet (100—1 μμ) liegen Es ist auch zu berücksichtigen, daß die zugrunde liegenden Messungen sehr schwieriger Natur sind[1]) und für ihre rechnerische Auswertung in obiger Gestalt noch die Gültigkeit einer Reihe theoretischer Annahmen voraussetzen. Sodann nimmt das Silber, wie aus früheren Tabellen hervorgeht, eine ganz besondere extreme Stellung ein, und es erscheint durch-

Fig. 8



Variation des Reflexionsvermögens von Goldschichten variierender Dicke (nach Messungen von E. Hagen und H. Rubens).

aus möglich, daß bei andern Metallen, z. B. beim Gold, die Variabilität der Brechungskoeffizienten schon bei geringeren Dispersitätswerten merklich wird[2]).

In nicht minder ausgesprochener Weise variiert der zweite Faktor der Trübungsphänomene, das Reflexionsvermögen

---

[1]) Es handelt sich um die Bestimmungen der Phasenverschiebungen des Lichtes an dünnen Metallschichten (Interferenzmethoden), bei denen speziell Rauhigkeiten der Oberflächen, chemische Veränderung durch Oxydation usw. erhebliche Fehler veranlassen können (siehe die zit. Liter.).

[2]) Dies gilt z. B. für das Reflexionsvermögen des Goldes, verglichen mit dem des Silbers (s. w. u. im Text).

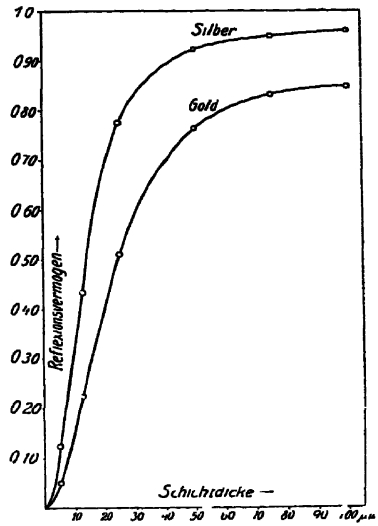
Tab. 7.

Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von Goldschichten von ihrer Dicke nach E. Hagen und H. Rubens.

λ	d 28.6 μμ	49.5	103	147	232	∞
.65 μ	60.3%	85.7%	89.4%	89.6%	88.4%	88.9%
.60	52.4	79.7	84.7	84.2	83.6	84.4
55	40.4	66.9	72 2	70.8	71 1	74.0
.50	30.4	45.4	47.4	47.1	45.8	47.0

der Metalle mit der Schichtdicke resp. mit dem Dispersitätsgrad. Wie oben schon erwähnt ist gerade der große absolute Wert des Reflexionsvermögens von Metallen eine außerordentlich charakteristische Eigenschaft desselben. Seine Variation mit der Schichtdicke wurde an Metallfilms usw. gemessen und berechnet u a. von P. Drude, E Hagen und H. Rubens, G T. Walker u. a. (l. c) Beifolgende Tabellen 7 und 8 und Figuren 8 und 9 geben einige Beispiele fur diese Messungen und Rechnungen Man sieht, wie gerade bei dem Eintreten in das kolloide Dimensionsgebiet (100 μμ) das Reflexions-

Fig. 9.



Variation des Reflexionsvermogens von Metallen mit der Schichtdicke (nach Berechnungen von G. T Walker).

Tab 8

Abhangigkeit des Reflexionsvermogens von Gold und Silber von ihrer Schichtdicke, nach Berechnungen von G T. Walker

Gold

d	5	12.5	25	50	75	100 μμ	∞
R	0.050	228	.510	.763	.830	.846	.851

Silber

d	5	12.5	25	50	75	100 μμ	∞
R –	0 124	459	.772	.952	.947	.951	.951

vermögen seinen für das kompakte Metall charakteristischen hohen Wert zu verlieren beginnt, und bei einer Schichtdicke von 50 $\mu\mu$ außerordentlich steil abfällt. Numerisch sinkt nach den Berechnungen von G. T. Walker das Reflexionsvermögen des kompakten Silbers bei abnehmender Schichtdicke (bis zu einem Werte von 5 $\mu\mu$) von ca. 95 bis auf ca. 12%, beim Gold von ca. 85 bis auf 5%, d. h. also um ganz gewaltige Beträge. Es folgt hieraus, daß die seitliche Strahlung von Metallsolen, falls nur das Reflexionsvermögen in Frage käme, ganz gewaltig abnehmen mußte mit zunehmendem Dispersitätsgrade. Fig. 8 und Tab. 7 nach den Messungen von E. Hagen und H. Rubens zeigen, daß beim Gold diese Abnahme bei den größeren Wellenlängen, speziell in Orange und Gelb, besonders groß ist.

Es folgt aus diesen Untersuchungen, daß sowohl Brechungsexponent wie Reflexionsvermögen von Metallen ganz erhebliche Änderungen mit dem Dispersitätsgrade aufweisen, insofern als der Brechungskoeffizient stark erhöht, das Reflexionsvermögen stark vermindert wird mit steigendem Dispersitätsgrade, speziell innerhalb des für Kolloide charakteristischen Dispersitätsgebietes (100—1 $\mu\mu$). Hieraus ergibt sich die wichtige Konsequenz, daß es vor allen Dingen bei theoretischen Untersuchungen und speziell Berechnungen nicht angängig ist, die Konstanten des kompakten Metalles direkt zu verwenden zur Analyse der optischen Erscheinungen kolloider Metalle. Es sei ferner betont, daß das experimentelle Studium der optischen Eigenschaften z. B. von Metallfilms unterhalb der kritischen Schichtdicken (100 $\mu\mu$) noch keineswegs erschöpft ist. Im Gegenteil vermeiden die meisten Forscher mit Absicht bisher diese Gebiete, in denen die optischen Konstanten mit der Schichtdicke variabel werden (siehe z. B. E. Hagen und H. Rubens, l. c., A. Pflüger, l. c. usw.), um in die schon so äußerst komplizierte Theorie der Metallbrechung und -reflexion nicht noch eine weitere Variable hineinzubringen. So berechtigt dies Verfahren von dem genannten Standpunkte aus erscheint, so fundamental und notwendig ist auf der andern Seite die experimentelle Prüfung der Abhängigkeit dieser Größen vom Dispersitätsgrade für die Optik speziell disperser oder kolloider Metalle. Denn es handelt sich, wie die angeführten Beispiele zeigen, nicht nur um kleine Korrek-

turen, sondern um ganz erhebliche Änderungen mit qualitativen Konsequenzen, wie eine Variation z. B. des Brechungskoeffizienten von 0.18 bis auf 4.00 notwendig zur Folge haben muß.

3. *Experimentelles über Strahlung in Metallsolen.*

Die einzigen, sich direkt auf das seitlich ausgestrahlte Licht in Metallsolen (Goldsolen) beziehenden Messungen rühren von W. Steubing[1]) her. Seine Versuchsordnung wurde bereits oben (S. 8) beschrieben. Die wichtigsten Resultate finden sich graphisch in Fig. 9, S. 76 wiedergegeben. Als Abszissen finden sich die Wellenlängen des Lichtes, bei der die Intensitätsmessung der seitlichen Strahlung vorgenommen wurde, als Ordinaten die ausgestrahlten Lichtintensitäten in Prozenten der durch das System überhaupt verschluckten Lichtmenge. Die letzteren Werte sind auf gleichen Gehalt an Metall umgerechnet worden.

Zur Messung gelangten Goldhydrosole, die auf sehr verschiedenartige Weise hergestellt worden waren:

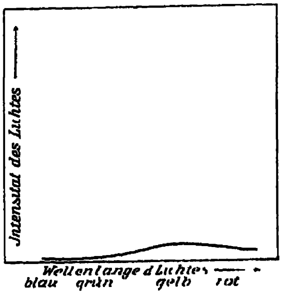
Sol A, heiß mit Hydrazin und „Impfen"; rot,
Sol B, mit ätherischer Phosphorlösung; rot;
Sol C, heiß mit Hydrazin, rot,
Sol D, lauwarm mit Hydrazin, violett;
Sol E, kalt mit Hydrazin, blau,
Sol F, idem, blau,
Sol G, kalt mit Hydrazin (aufgeschüttelter Bodensatz einer früher bereiteten Lösung), blau,
Sol H, kalt mit Hydrazin, war etwas alkalisch durch Zusatz verd. Kalilauge, graugrün

Diese verschiedenartige Herstellungsweise erschwert nun in erheblichem Maße die eindeutige Diskussion der wichtigen Messungen. Denn, wie hier nur angedeutet werden kann, sind die Eigenschaften von Kolloiden derartig abhängig von den kleinsten Variationen ihrer Entstehungsbedingungen, daß ein näherer, speziell quantitativer Vergleich der von

[1]) W. Steubing, Drudes Ann. **26**, 329 (1908), U. d. optischen Eigensch. koll. Goldlösungen, Diss. (Greifswald 1908), s. a. G. Mie, Koll.-Zeitschr. **2**, 129 (1907).

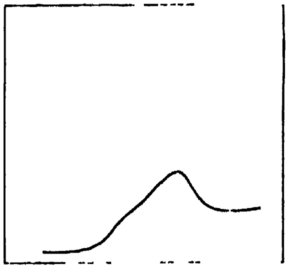
Fig.
Seitliche Ausstrahlung (Trübung)

Farbe: rot.



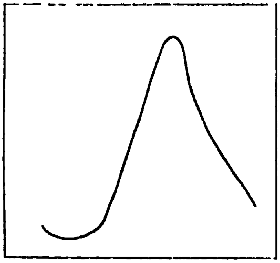
Sol B;
Teilchengröße ca. 20 $\mu\mu$.

Farbe: rot.



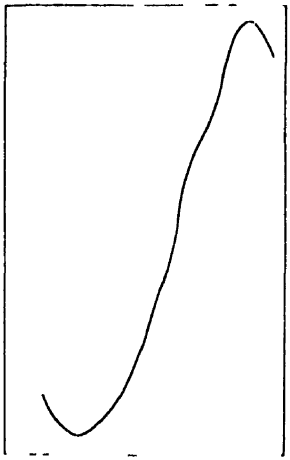
Sol A;
Teilchengröße ca. 36 $\mu\mu$

Farbe. rot



Sol C;
Teilchengröße ca. 51 $\mu\mu$

Farbe. blau.

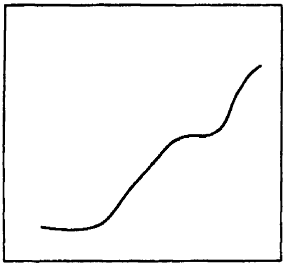


Sol G;
Teilchengröße ca 59 $\mu\mu$

W. Steubing verwandten, völlig verschiedenartigen Systeme eigentlich ausgeschlossen erscheint. Hinzu kommt, daß bei den von W. Steubing angewandten Methoden ein beträchtlicher Teil des Goldsalzes unreduziert, d. h. in molekular-dispersem Zustande verblieb, so daß nach Fällung des ersten Sols in der übrigbleibenden Flüssigkeit durch weitern Zusatz von Reduktionsmittel eine zweite, zuweilen sogar eine

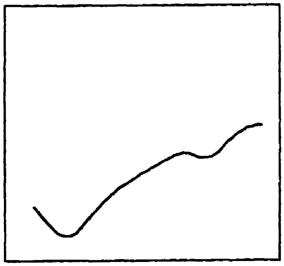
9.
von Goldsolen nach W. Steubing.

Farbe: blau.



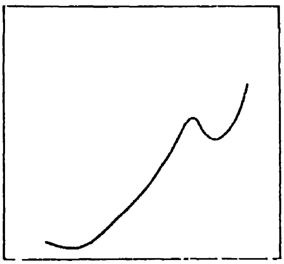
Sol F,
Teilchengröße ca 40 $\mu\mu$

Farbe: blau.



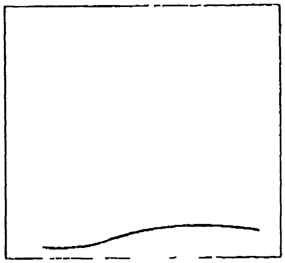
Sol E,
Teilchengröße ca. 47 $\mu\mu$ (?).

Farbe: violett



Sol D;
Teilchengröße ca 69 $\mu\mu$

Farbe. graugrun.



Sol H,
Teilchengröße ca 63 $\mu\mu$ (?).

dritte Kolloidbildung veranlaßt werden konnte Es wäre von großer Wichtigkeit, diese Messungen an Serien von Goldsolen gleichartiger Herstellungsweise zu wiederholen[1]).

Die aus den angeführten Gründen gleichfalls sehr un-

[1]) Daß die Herstellung derartig homogener Serien von Goldsolen möglich ist, zeigen die Untersuchungen von The Svedberg u. a. (siehe Kap 7).

sichere ultramikroskopische Schätzung der Teilchengröße ergab[1])

Sol	A	B	C	D	E	F	G	H
ca.	36	20	51	99	47	40	59	63 μμ.

Immerhin gestatten auch diese, nur wegen der Heterogenität des Ausgangsmaterials unvollkommenen Messungen einige wichtige Schlüsse. Zunächst sei betont, daß der Anteil des durch seitliche Strahlung abgelenkten Lichtes, absolut genommen, bemerkenswert klein ist. Er bewegt sich nur innerhalb der Grenzen von ca. $1 - 100 \cdot 10^{-4}$ des ganzen absorbierten Lichtes, d. h. beträgt auch im günstigsten Falle nicht mehr als ca. $^1/_{100}$ des letzteren. Sodann aber ergibt sich unzweifelhaft in Übereinstimmung mit der oben (S. 18 ff.) entwickelten theoretischen Ausführung auch bei den Goldsolen ein Maximum der seitlichen Strahlung bei mittleren Dispersitätswerten. Dies zeigt ein Vergleich der nach den geschätzten Teilchengrößen geordneten Kurven in Fig. 9 ohne weiteres. Heraus fällt Sol E, und ebenfalls erscheint die Schätzung der Teilchengröße des graugrünen Sols H zu klein, namentlich da, wie in Kap. 9 gezeigt werden wird, grüne Goldsolen zu den gröbsten Dispersoiden gehören, entsprechend der grünen Durchsichtsfarbe z. B. makroskopischer dünner Goldblätter. Das die Kurven belegende Zahlenmaterial muß in der Originalbehandlung eingesehen werden.

Auf Farbe und Polarisation der seitlichen Strahlung, desgleichen auf die Miesche Theorie derselben wird weiter unten eingegangen werden.

4. Trübung in Farbstoffsolen. Aus dem Verhalten bei der Diffusion, der Dialyse, der Ultramikroskopie (s. w. u.) usw. ergibt sich, daß auch viele organische Farbstoffe in kolloidem Zustande auftreten können. Nun ist es bekannt, daß eine ganze Reihe derselben in festem z. B. kristallisiertem Zustand einen sog. „Metallglanz" zeigen, d. h. manche Farben in lebhafter und von dem Einfallswinkel der Beleuchtung abhängiger Weise reflektieren (Malachitgrün, Fuchsin, Diamantgrün usw.).

---

[1]) Von diesen Schätzungen erscheinen insbesondere die für Sol F und speziell für Sol H fehlerhaft (zu klein); siehe weiter unten im Text.

Auf die näheren Beziehungen zwischen dem Metallglanz solcher Farbstoffe und der entsprechenden Erscheinung an eigentlichen Metallen wird im Kapitel 9 eingegangen werden Hier sei nur anhangsweise erwähnt, daß gelegentlich auch Farbstofflösungen, namentlich in konzentrierterem Zustande, eine ähnliche Trubung wie die Strahlung in Metallsolen, z. B. einen „Bronzeschimmer“ zeigen, etwa heiß gesattigte Fuchsinlösung in Äthylalkohol, kalt gesättigte Diamantgrünlösung in Methylalkohol, konzentriertes Fluorescein in alkalischem Wasser usw.[1]). Es erscheint kaum zweifelhaft, daß wir es auch in diesen Fällen mit Farbstoffsolen zu tun haben, so daß die beobachteten Oberflächenfarben auf die seitlich metallische Strahlung von submolekulardispersen Farbstoffteilchen zurückzuführen sind. Eine eingehendere, systematische Untersuchung solcher Systeme von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus wäre von großem Interesse u. a. in Hinsicht auf die weitgehenden anderweitigen Analogien in dem optischen Verhalten solcher Farbstoffe und der Metalle (anomale Dispersion, großer Extinktions- und Reflexionskoeffizient usw., siehe Kapitel 6 und 9).

§ 5. Strengere Theorie der Trübungserscheinungen in Dispersoiden.

1. Strengere Theorie der Trübung nichtmetallischer Dispersoide.

In dem einleitenden Paragraphen dieses Kapitels wurde in elementarer Weise der theoretische Einfluß der Faktoren erörtert, die für die Trübung nichtmetallischer Dispersoide in Frage kommen Diese Erörterungen erstrecken sich insbesondere über alle Gebiete des Dispersitätsgrades Für einzelne Dispersitätsgebiete resp. für die ihnen zugeordneten Trübungsarten sind nun auch strengere Theorien entwickelt worden, die zu mathematisch formulierbaren Ergebnissen geführt haben. In der Regel sind diese Untersuchungen allerdings zu dem speziellen Zwecke aufgestellt worden, die merkwürdigen Farberscheinungen an trüben „Medien“ zu erklären Obgleich diese Farben der Di-

[1]) Siehe B Walter, Die Oberflächenfarben usw (Braunschweig 1895), S 69 ff

spersoide in einem spätern Kapitel besprochen werden sollen, erscheint eine kurze Behandlung dieser Theorien doch schon hier am Platze, da neben dem Einfluß der Wellenlänge des Lichtes naturgemäß auch noch Faktoren wie Teilchengröße, Konzentration usw. in diesen Entwicklungen erscheinen.

Für die strengere Theorie der Brechungs- und Spiegelungstrübung liegen einstweilen nur Ansätze vor in den Arbeiten von R. Clausius[1]) über die Schwachung des Sonnen- oder Sternenlichtes bei seinem Durchgang durch die Erdatmosphäre. Bekanntlich handelt es sich bei dieser Schwächung nicht um eine gewöhnliche „Absorption", sondern, wie speziell aus dem Polarisationszustand des Himmelslichtes hervorgeht, um viel verwickeltere Erscheinungen. R. Clausius faßt nun die Atmosphäre als ein kompliziertes Dispersoid auf, insofern als er inwendig hohle Wasserbläschen (analog Seifenblasen) in ihr annimmt, durch deren Anwesenheit das zur Erde gelangende Licht seitlich zerstreut wird. Da nun in einem solchen kugelförmigen Wasserhäutchen die durch die Vorderfläche (d. h. die dem Licht zugekehrte Seite) gebrochenen Strahlen bei ihrem Durchgang durch die Hinterfläche der Schicht nach bekannten Gesetzen wieder in derselben Richtung zurückgebrochen wird, so wird nach Clausius „die geradlinige Fortpflanzung des Lichtes durch feine Wasserbläschen fast gar nicht gestört", es ist mit andern Worten in diesem Falle die reine Brechungstrübung zu vernachlässigen. Im Gegensatz hierzu addieren sich die Reflexionen an Vorder- und Hinterfläche, und in der Tat sieht R. Clausius in diesen Reflexionen das Hauptmoment für die Schwächung des Himmelslichts; er charakterisiert mit andern Worten die teilweise Undurchlässigkeit der Atmosphäre als Reflexionstrübung. Immerhin entwickelt er auch die Konsequenzen, welche die Annahme massiver Wasserkügelchen für die Trübung haben würde (s. d. zweite zit. Abhandlung), und gelangt damit auch zu Ansätzen einer Theorie der Brechungstrübung, die er allerdings für den speziellen Fall des Himmelslichtes ablehnt.

---

[1]) R. Clausius, Poggendorfs Ann. 72, 294 (1847); 76, 161 und 188 (1849); 88, 543 (1853); Crelles Journ. f. Math 34, 122 (1847); 36, 135 (1848).

So interessant diese Ausführungen auch vom dispersoidchemischem Standpunkt sind, so genügen doch die errechneten Resultate nicht für eine einigermaßen orientierende allgemeine Theorie der Brechungs- und Spiegelungstrübung. Clausius beschränkt seine Rechnungen von vornherein nur auf einen ganz speziellen Fall, indem er weder den Einfluß des Dispersitätsgrades (er sieht die Bläschen als praktisch unendlich klein an), noch den der Konzentration (jeder Lichtstrahl soll nur ein Bläschen treffen usw.) als Variable berücksichtigt. Im übrigen nimmt er sowohl für die Brechungstrübung in massiven Wasserkugeln als auch für die Reflexionstrübung das Lambert-Beersche Gesetz an, gemäß welchem die Intensität des Lichtes in geometrischer Progression abnimmt bei arithmetischer Progression der Dicke der durchstrahlten Schicht. Es gilt mit andern Worten nach Clausius für die Lichtschwächung durch die Erdatmosphäre die Beziehung

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{kd}{\lambda^2}}$$

worin I die gemessene, I_0 die Anfangsintensität, d die Schichtdicke, λ die Lichtwellenlänge des Lichtes, e die Basis der natürlichen Logarithmen und k eine Konstante ist (siehe hierüber ausführlicher Kap. 7). Indessen ist schon oben (S. 28) darauf hingewiesen worden, daß dies Gesetz im günstigsten Falle nur bei Konstanz des Dispersitätsgrades, d. h bei direkter Proportionalität zwischen Schichtdicke und optischer Oberfläche Geltung haben kann.

Dagegen verdanken wir E. Lommel[1]) und insbesondere Lord Rayleigh (J. W. Strutt)[2]) eine eingehendere, inzwischen berühmt gewordene Theorie der Beugungstrübung, d h der Lichtstreuung, die in Dispersoiden auftritt, deren Teilchengröße unterhalb der Wellenlänge des Lichtes liegt. Die Überlegungen von E. Lommel sind mehr qualitativer Art, wennschon sie bereits eine ganze Anzahl von Gesichtspunkten enthalten, die in der späteren eingehenderen Arbeit von Lord

1) E. Lommel, Grunerts Archiv 36, 1869 (nicht zugänglich gewesen), Poggend. Ann. 131 (1867).

2) Lord Rayleigh (J. W. Strutt), Philos Mag. (4), 41, 107, 274, 447 (1871); (5) 12, 86 (1881), 47, 375 (1899); Proc. Roy. Soc. London 84, 25 (1911).

Rayleigh anscheinend ohne Kenntnis der Untersuchungen von E. Lommel wieder aufgenommen worden sind. Zugrunde liegt letzterer Theorie die Vorstellung, daß ein Teil der Lichtstrahlen durch die kugelformig und durchsichtig gedachte disperse Phase, deren Brechungsindex als nur wenig verschieden von dem Dispersionsmittel angenommen wird, praktisch ungehindert hindurchgeht, gleichzeitig aber das betreffende Teilchen zu einem Ausgangspunkt („Erregungszentrum") neuer sekundärer Lichtwellen wird, mit andern Worten den Charakter eines selbstleuchtenden Teilchens erhält. Im Anschluß an eine mathematische Untersuchung von G. Stokes[1]) über die Eigenschaften solcher Beugungsstrahlungen auf Grund der „elastischen" Lichttheorie gelangt Lord Rayleigh zu folgenden Resultaten[2]):

Bedeutet

i das Verhältnis der Amplituden von zerstreutem zu einfallendem Strahl, ein Verhaltnis, das als Maß fur die Storung angesehen werden kann, die ein einfallender Lichtstrahl an einem kleinen Teilchen erleidet,

λ die Wellenlange des Lichtes;

r den Abstand zwischen den Teilchen und dem Punkte, an dem die Beobachtung ausgefuhrt wird,

$v = \frac{4}{3}\pi R^3$ das Volum der Teilchen, deren Durchmesser R ist;

[1]) G. Stokes, Coll. Papers 2, 243 (1849), Cambridge Phil Trans. 9 (1852).

[2]) Ein Vergleich obiger Darlegungen mit der Originalabhandlung wird zeigen, daß für den vorliegenden Zweck einige kleine Anderungen und Erweiterungen der dort außerst konzentriert gegebenen Rechnungsresultate vorgenommen wurden. Bezuglich der nicht sehr einfachen und durchsichtigen Ableitungen der Formeln muß auf das Original verwiesen werden. Es spielen bei diesen Deduktionen einerseits hypothetische Dichtedifferenzen des nicht gestorten und gestorten Athers, andrerseits eine gewisse Trägheit (inertia) des Athers, die Hauptrolle, eine Tragheit, die durch das Vorhandensein „optisch dichterer Teilchen aufgeladen", d. h. vermehrt wird, jedoch ohne dessen Widerstand gegen eine Tordierung (distortion) zu andern usw In den neueren Arbeiten wird an Stelle der „elastischen" die elektromagnetische Lichttheorie zur Lieferung der erforderlichen Begriffe benutzt. Uber die neuen Formen, welche hierbei die angeführten Gleichungen annehmen, vgl. die zit Literatur.

I die Intensität des ausgestrahlten Lichtes;
m die Anzahl der Teilchen im Dispersoid, bei konstantem Gesamtvolum proportional der Konzentration c;

so gelten nach Lord Rayleigh folgende Beziehungen:

Zunächst ist

$$i = k \cdot \frac{v}{\lambda^2 r} = \frac{4}{3} \pi k \cdot \frac{R^3}{\lambda^2 r}, \tag{1}$$

in Worten: Die Störung, die ein einfallender Lichtstrahl durch die Beugung an einem kleinen Teilchen erleidet, ist direkt proportional dem Teilchenvolum (der dritten Potenz des Teilchenradius), dagegen umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlange des Lichtes und umgekehrt proportional dem Abstand vom Teilchen.

Bei schiefem Einfall des Lichtes ist die Storung i außerdem proportional dem Sinus des Winkels zwischen auffallendem Strahl und der Schwingungsrichtung des entstehenden, es ist also

$$i = k \cdot \sin \alpha \cdot \frac{v}{\lambda^2 r} = \frac{4}{3} \pi k \cdot \sin \alpha \cdot \frac{R^3}{\lambda^2 r} \tag{1 a}$$

Für die Intensität des von einem Teilchen zerstreuten Lichtes, die dem Quadrat der Amplituden proportional ist, ergibt sich die Gleichung:

$$I_1 = k_1 \cdot \frac{v^2}{\lambda^4 r^2} = \frac{16}{9} \pi^2 k_1 \cdot \frac{R^6}{\lambda^4 \cdot r^2}, \tag{2}$$

in Worten: Die Intensitat des von einem Teilchen zerstreuten Lichtes ist direkt proportional dem Quadrate des Teilchenvolums (der sechsten Potenz seines Radius), dagegen umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlange und dem Quadrate des Abstandes der Teilchen vom Beobachter

Zieht man endlich nicht nur ein Teilchen, sondern ein ganzes Dispersoid in Betracht, so ist die entsprechende Formel fur die ganze seitliche Zerstreuung des Systems

$$I = k_2 \cdot \frac{m(v)^2}{\lambda^4 r^2} = \frac{16}{9} \pi^2 k_2 \cdot \frac{m(R)^6}{\lambda^4 r_2}, \tag{3}$$

in Worten: Die Intensität der gesamten Beugungstrubung in einem Dispersoid ist direkt proportional der Anzahl der Teilchen (bei konstantem Gesamtvolum der Konzentration), ferner

dem mittleren Quadrate der Teilchenvolumina resp. der mittleren sechsten Potenz des Teilchenradius (nicht etwa dem Quadrat der mittleren Teilchenvolumina und der sechsten Potenz des mittleren Teilchenradius), umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge und dem Quadrat des Abstandes.

Die wichtigste Formel ist schließlich die, welche den Betrag der Lichtschwächung eines durch ein Dispersoid mit Beugungstrübung gehenden Lichtbündels angibt. Ist I_0 die vor dem Dispersoid gemessene Anfangsintensität, I die nach dem Durchgang zur Beobachtung kommende, so gilt die Gleichung

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{k_3 \cdot m \cdot d(v)^2}{\lambda^4}} \tag{4}$$

wobei m die Anzahl der Teilchen (resp. die Konzentration), d die Schichtdicke und e die Basis des natürlichen Logarithmus bedeutet.

Die letzte Formel (4) ist nun außerordentlich häufig geprüft worden, aber anscheinend fast ausschließlich für die Abhängigkeit der Intensität der Beugungstrübung von der Wellenlänge des eintretenden Lichtes. In der Tat hat diese Formel nicht nur zur Erklärung der „Farben trüber Medien“, sondern insbesondere auch (wie die Formeln von R. Clausius) zur Erklärung des Himmelsblaus gedient, wie weiter unten (Kap. 8) näher erörtert werden wird. Indessen hat der Verfasser keine quantitativen Messungen über die Variation der Beugungstrübung mit den andern Faktoren, insbesondere mit der Konzentration (m), der Schichtdicke (d) und speziell dem Dispersitätsgrad $[(v)^2 = \frac{16}{9} \cdot \pi^2 (R)^6$, worin R der Teilchenradius] auffinden können, so daß die Prüfung der Rayleighschen Formel auch in dieser Hinsicht noch ein wichtiges und interessantes Problem darstellt (siehe a. w. u. Kap. 8)[1].

---

[1]) Anm. b. d. Korr. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von F. Herxheimer (Physik. Zeitschr. 13, 1106, 1912) wird anscheinend zum ersten Male eine andere Konsequenz der Theorie von Lord Rayleigh (außer den Beziehungen zwischen Wellenlänge und Intensität) experimentell geprüft, nämlich die Abhängigkeit der Intensi-

2. Strengere Theorie der Strahlung in Metallsolen. Bereits Lord Rayleigh hat in den letzten drei der zitierten Arbeiten eine Ausdehnung seiner Theorie auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie gegeben, und dabei insbesondere die Konsequenzen gezogen, die sich für die Lichtstreuung schlecht leitender Teilchen z. B. von Mastixsolen ergeben. Den umgekehrten Fall, die Theorie der Elektrizität besonders gut „vollkommen" leitender und entsprechend besonders stark reflektierender metallischer Dispersoide haben u. a. J. J. Thomson[1]), R. Threlfall[2]), F. Ehrenhaft[3]), F. Pockels[4]), J. C. Maxwell-Garnett[5]), F. Kirchner[6]), M. Planck[7]) u. a. theoretisch und experimentell behandelt. Allerdings stehen auch in diesen Untersuchungen vorwiegend die Farb- und Polarisationserscheinungen der Metalldispersoide im Vordergrund des Interesses, so daß für die Theorie der seitlichen Strahlung nur relativ spärliche und nicht leicht zu übersehende Ergebnisse aus den genannten Arbeiten herausgezogen werden konnten. Vor allen Dingen aber liegt diesen Untersuchungen, wie von F. Pockels (l. c.) und G. Mie (siehe weiter unten) hervorgehoben wird, die sowohl theoretisch wie experimentell zweifellos falsche Voraussetzung zugrunde, daß disperse Metalle in bezug auf Leit-

---

tat der seitlichen Strahlung vom Winkel gegen den beleuchtenden Strahl Die erhaltene experimentelle Kurve stimmt (bis auf sehr große Ablenkungswinkel) weitgehend uberein mit der nach Lord Rayleigh (l c 1911) auf Grund der elektromagnetischen Theorie konstruierten Kurve.

1) J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity etc Oxford 1893, § 369ff, Phil Mag 38, 445 (1894)

2) R. Threlfall, Phil Mag. 38, 448 (1894).

3) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. A. d. Wiss. Wien, IIa, 112, 181 (1903), 114, 1115 (1505); Drudes Ann. d Physik 11, 489 (1903), ferner Diskussion mit F. Pockels, Physik Zeitschr 5, 152, 387, 460 (1904).

4) F Pockels, Physik Zeitschr. 5, 152, 460 (1904).

5) J. C Maxwell-Garnett, Phil Trans. 203, 385 (1904), 205, 237 (1906).

6) F. Kirchner, Ber d k. sachs. Ges. d. Wiss Leipzig 1902, Juni. Inaug-Diss Leipzig 1903 Siehe auch F. Kirchner u R Zsigmondy, Drudes Ann d Physik 15, 573 (1904).

7) M Planck, Drudes Ann. d. Physik 1, 92 (1900); Sitz d Ak d Wiss Berlin 1902 (Mai), 1903, S. 480.

fähigkeit unterschiedslos vollkommen leitenden Teilchen gleichgesetzt werden können. In der Tat ergeben sich bei experimenteller Prüfung des tatsächlichen Verhaltens der Metallkolloide zu den Forderungen dieser Theorie so viele Inkonsequenzen und Widersprüche (siehe z. B. R. Threlfall, F. Pokkels und besonders G. Mie weiter unten), daß ein Eingehen auf diese Untersuchungen hier nicht angemessen erscheint (siehe hierzu auch in Kap 9 die „Resonanztheorie“ der Farben kolloider Systeme).

In außerordentlich eingehender Weise ist nun in neuerer Zeit von G. Mie[1]), ferner von E. Müller[2]) und R. Gans[3]) im Anschluß an Mies Arbeit eine Theorie des optischen Verhaltens von Metallsolen entwickelt worden, die ebenfalls die elektromagnetische Theorie des Lichtes als Grundlage hat, gleichzeitig aber den individuellen optischen Konstanten der betreffenden Sole Rechnung trägt. Es kann im folgenden nicht ausführlich auf die z. T. äußerst schwierigen rechnerischen Überlegungen der genannten Forscher eingegangen werden, es erscheint an dieser Stelle zweckmäßiger, die allgemeinen und experimentell verifizierbaren Resultate dieser Rechnungen darzutun.

G. Mie zerlegt die von einer kleinen belichteten Metallkugel ausgehende Strahlung zur Berechnung in eine Anzahl von elektrischen und magnetischen übereinander liegenden Partialstrahlungen, die in Form von Kugelwellen zunächst allseitig von dem Teilchen ausgehen. Als erstes Resultat ergibt die Theorie, daß die Zahl dieser Partialwellen zunimmt mit der Größe der kleinen Metallkugeln. Indessen sind die Wellen höhern Grades derartig schwach, daß bei Metallteilchen bis zu einem Durchmesser von ca. 180 $\mu\mu$ nur die ersten elektrischen und magnetischen Partialwellen rechnerisch maßgebend sind. Die erste elektrische, eine Kugelwelle darstellende Partialstrahlung, welche schon von Lord Rayleigh theoretisch diskutiert worden ist, nennt G. Mie die Rayleighsche Strahlung. Für die magnetischen Wellen gelten analoge Sätze in

---

1) G. Mie, Koll.-Zeitschr 2, 129 (1907); Ann. d. Physik 25, 377 (1908).
2) E. Müller, Ann. d. Physik 35, 500 (1911).
3) R. Gans, Ann. d. Physik 37, 881 (1912)

bezug auf ihre Zahl usw. Allgemein ergibt sich: Sehr kleine Teilchen strahlen seitlich stets nur die Rayleighsche Welle aus; bei den gröber dispersen Teilchen kommt noch die zweite elektrische und die erste magnetische Partialschwingung hinzu.

Mit Hilfe nun der Annahme, daß kolloide Metalle als optisch unendlich verdünnt betrachtet werden können, so daß die Gesamtstrahlung eines Dispersoids einfach durch Multiplikation der Strahlung eines Teilchens mit der Anzahl (der Konzentration) derselben erhalten werden kann, ergeben die Formeln folgenden wichtigen Satz:

Bei konstant bleibender Konzentration nimmt die Rayleighsche Strahlung sehr hochdisperser Metallteilchen zu mit Abnahme des Dispersitätsgrades, und zwar ungefähr proportional dem Teilchenvolum (resp. der dritten Potenz des Teilchenradius). Die Intensität dieser Strahlung erreicht indessen bei mittleren Dispersitätswerten ein Maximum, und nimmt von da bei weiterer Abnahme des Dispersitätsgrades stark ab, eventuell unter Ausbildung einiger kleinerer sekundärer Maxima.

Wie ersichtlich wird dieser theoretisch gewonnene Satz qualitativ auf das beste bestätigt durch die oben, Fig. 9, wiedergegebenen Messungen von W. Steubing. Aber auch quantitativ lassen sich einige Bestätigungen ableiten: So verhalten sich die Ordinaten der Strahlungskurven der drei roten Goldsole B, A und C in Fig 9 ungefähr so wie 1 : 6 : 14, das ist aber nichts anderes als das Verhältnis der dritten Potenzen der Teilchendurchmesser (ca $20^3 : 36^3 . 51^3$) Sodann aber sei darauf hingewiesen, daß dieser Satz von dem Maximum der Strahlung bei mittleren Dispersitätswerten bereits oben (S. 18ff) auf phänomenologischem Wege, d. h. auf Grund der elementaren Theorie der Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungstrübung abgeleitet worden ist, also unabhängig von jeder speziellen Theorie des Lichtes und ihren rechnerischen Konsequenzen, ferner sowohl für metallische als auch für nichtmetallische Geltung habend. Die Übereinstimmung dieser auf ganz verschiedenen Wegen und mit ganz verschiedenen begrifflichen Hilfsmitteln gewonnenen Resultate ist gewiß eine Gewähr für ihre Richtigkeit.

Was die Abhängigkeit der Strahlung von der Wellenlänge des Lichtes anbetrifft, so gilt für Metallsole nicht

die einfache Rayleighsche Proportionalität der Intensität mit λ^{-4}, sondern eine zwar im allgemeinen symbate Funktion, die indessen einen wichtigen Zusatzfaktor enthält, welcher die speziellen optischen Eigenschaften jedes Dispersoids mit in die Rechnung bringt. Für den Spezialfall „vollkommen lei-

Fig. 10.

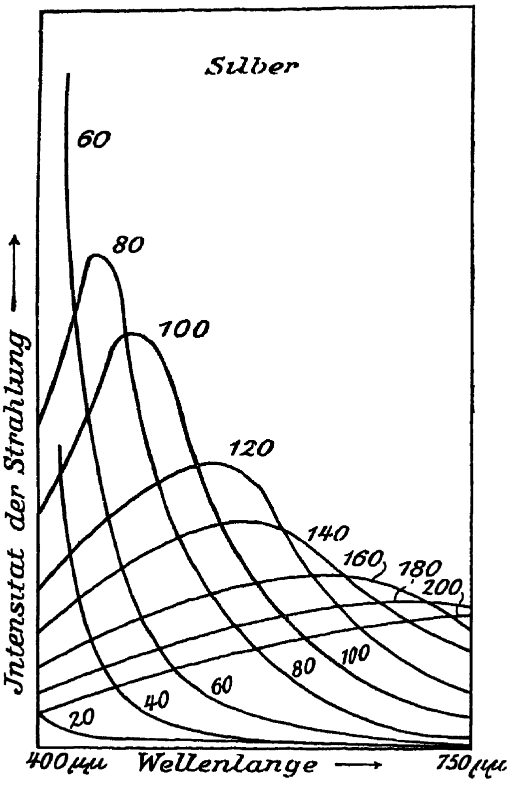
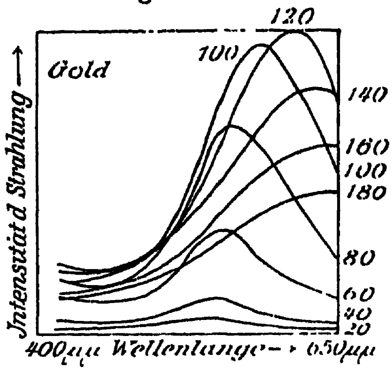


Fig. 11.



Abhängigkeit der Strahlung von Metallsolen vom Dispersitätsgrade, theoretisch (nach G Mie — E. Müller).

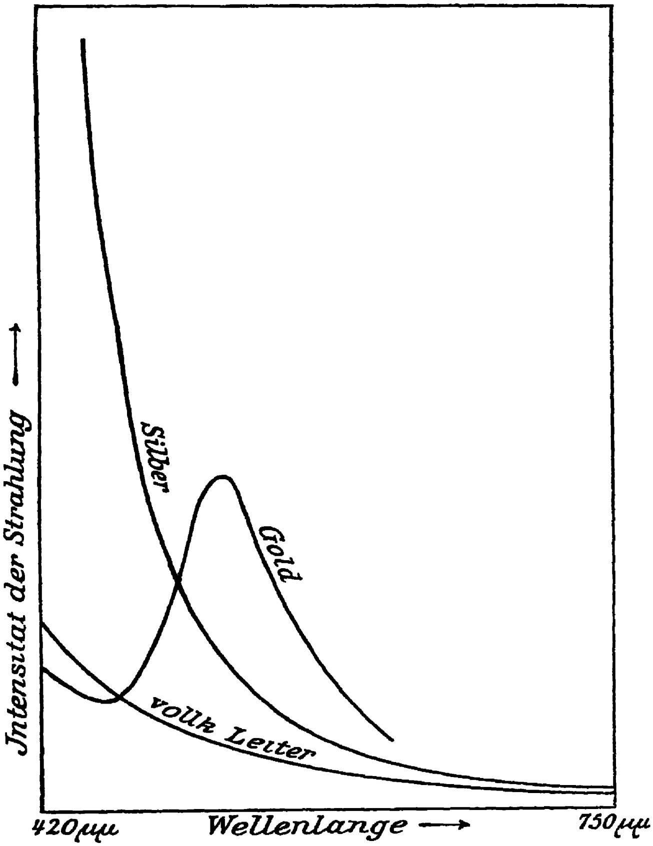
Die Zahlen an den einzelnen Kurven bedeuten die Teilchengröße in μμ

tender“ oder „vollkommen weißer“ disperser Phasen tritt eine Vereinfachung ein insofern, als hier der Teilchendurchmesser, bei dem das Maximum der Strahlung erreicht wird, einfach proportional der Wellenlänge, der Maximalwert der Strahlung aber selbst umgekehrt proportional der Wellenlänge ist.

In beistehenden Figuren (10—14) sind nun einige Resultate graphisch wiedergegeben worden, die bei Ausrechnung der

Mieschen Formeln für die Strahlung von Gold- und Silberhydrosolen (letztere nach E. Müller, l. c.) erhalten werden. Zunächst ergibt sich ganz allgemein bei allen Figuren die viel größere Strahlung des Silbers, verglichen mit der des Goldes.

Fig. 12



Ausstrahlung maximaldisperser Metallsole, theoretisch (nach G. Mie — E. Müller)

Diesem Verhalten entsprechen nicht nur die oben (S. 67 ff.) angegebenen Werte des Brechungs- und Reflexionsvermogens, sondern bekanntlich auch die des elektrischen Leitvermogens Die disperse Phase mit dem größeren Brechungsunterschied, dem größeren Reflexionsvermögen und der größern elektrischen Leitfähigkeit strahlt stärker aus als die mit den ent-

sprechenden kleineren Werten. Fig. 10 und 11 zeigen nun die wichtige Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Dispersitätsgrade. Es ergibt sich beim Silber das Strahlungsmaximum im sichtbaren Spektrum (400—750 μμ) bei einem Teilchendurchmesser von ca. 60 μμ, beim Gold bei einem Durchmesser von ca. 120 μμ, mit andern Worten bei typisch kolloiden Dispersitätswerten. Je größer Brechungsunterschied, Reflexionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit sind, um so kleiner erscheint also der für die Strahlung optimale Dispersitätsgrad. Von Interesse ist ein Vergleich der Gestalt der Kurven von Silber und Gold; es zeigt sich, daß gröber disperse Silbersole sich ähnlich den Goldsolen verhalten, insofern als beide ein deutliches Strahlungsmaximum im sichtbaren Spektrum besitzen. Bei den hochdispersen Silbersolen liegt das Strahlungsmaximum dagegen im Ultraviolett, und umgekehrt verschieben sich zwar die Strahlungsmaxima der Goldsole mit steigendem Dispersitatsgrad nach links (den kleinern Wellenlangen), erreichen jedoch auch bei maximalem Dispersitatsgrade, wie Fig. 12 nochmals deutlicher zeigt, nicht die fur Silbersole charakteristische Kurvenform im sichtbaren Spektrum In Fig. 12 ist schließlich noch die Strahlung fur einen „vollkommenen" Leiter eingezeichnet worden. Man ersieht erstens, daß das Silber als maximal leitendes Metall dem Verhalten des vollkommenen Leiters tatsachlich nahe kommt, im Gegensatz zum völlig abweichenden Gold. Gleichzeitig aber zeigen schon die zwei hier betrachteten Metalle, daß die individuellen optischen Konstanten jedes Metalls einen so großen Einfluß auf das Strahlungsbild haben, daß eine gemeinsame Behandlung der Strahlung aller Metalldispersoide unter Vernachlassigung der spezifischen Eigenschaften jedes Metalls — wie dies die von J. J. Thomson, F. Ehrenhaft, F. Kirchner usw. entwickelte Theorie tut — grundsätzlich ausgeschlossen erscheint.

Fig. 13 und 14 zeigen sodann die theoretische Abhangigkeit der Strahlungsstärke von der Wellenlange des Lichtes. Es ergibt sich, daß beim Silber das Strahlungsmaximum optimal strahlender Dispersoide bei λ = ca. 420 μμ, also im Violett, beim Gold dagegen bei λ = ca. 600 μμ, also im Gelbrot liegt. Bei nicht optimalen, zu großen Wellenlängen wandert das Strahlungsmaximum nach den höhern Dispersitäts-

werten, bei zu kleinen Wellenlängen nach niedrigeren Dispersitätswerten.

Endlich sind in Fig. 15 bis 18 einige Veranschaulichungen des theoretischen Zusammenhanges zwischen Richtung und Strahlungsintensität nach G. Mie gegeben. Die äußern Kreise resp. Kurven stellen „Isoradianten" dar, d. h. Kurven glei-

Fig. 13.

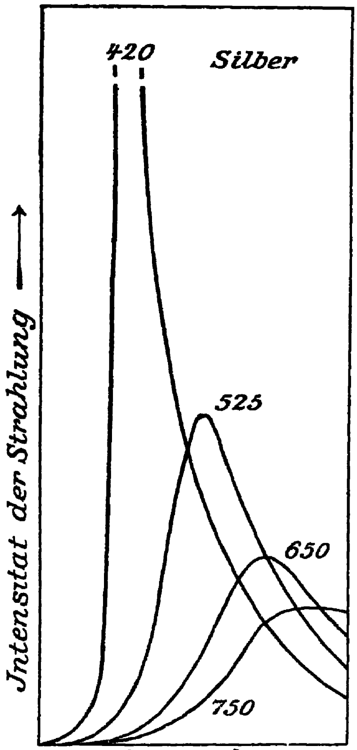
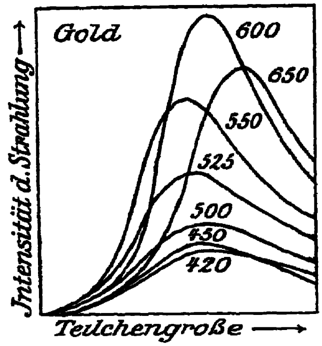


Fig. 14



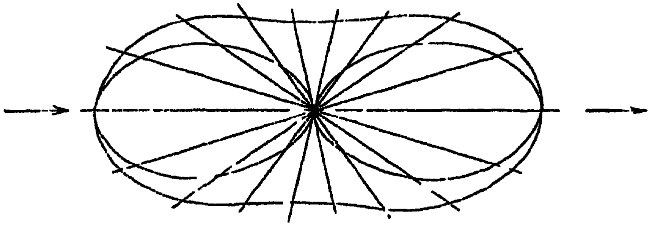
Abhängigkeit von Strahlungsstärke von der Wellenlänge des Lichtes bei Metallsolen; theoretisch (nach G. Mie — E. Müller)

Die Zahlen an den einzelnen Kurven bedeuten die Wellenlängen des Lichtes in $\mu\mu$

cher Strahlungsintensität, die innern Kurven stellen Linien gleicher Beträge unpolarisierten Lichtes dar, die ringförmigen Ausschnitte mithin die Beträge des polarisierten Lichtes in verschiedener Richtung (siehe weiter unten Kap. 4). Bei einem unendlich kleinen Goldteilchen ist die Strahlungsstärke zweifach symmetrisch um die Achse des einfallenden Lichtes und die hierzu Senkrechte verteilt. Bei Goldteilchen von 160 und 180 $\mu\mu$ Durchmesser wird jedoch die Strahlung insofern

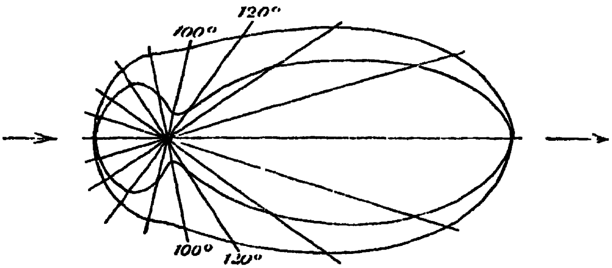
asymmetrisch, als das Teilchen vielmehr in der Richtung des einfallenden Lichtstrahls als entgegen dieser Richtung strahlt Dies Verhältnis dreht sich gerade um bei fingierten vollkommen leitenden unendlich kleinen Teilchen, bei denen umgekehrt entgegengesetzt zum beleuchtenden Strahl die stärkste Strahlung stattfindet.

Fig 15.



Strahlungsdiagramm eines unendlich kleinen Goldkügelchens (nach G. Mie).

Fig. 16

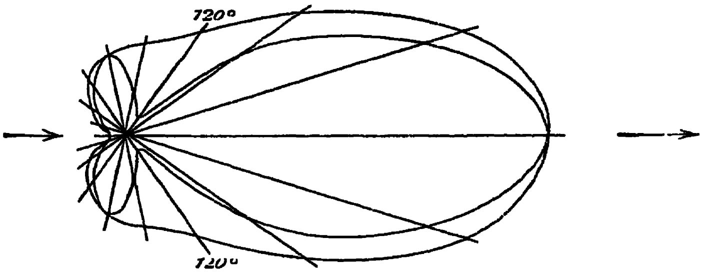


Strahlungsdiagramm eines Goldkügelchens von 180 $\mu\mu$ Durchm. (G Mie)

Fragt man nun, wie die experimentell bestimmten Resultate sich zu diesen theoretisch berechneten Kurven verhalten, so kommen für einen solchen Vergleich nur die oben (S. 76) wiedergegebenen Messungen fur Gold von W. Steubing in Betracht; die Strahlung der besonders interessanten Silbersole ist noch nicht gemessen worden. Ein Vergleich der Fig. 11 mit Fig. 9 zeigt nun aufs deutlichste die gute qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. In der geforderten Weise ist bei mittleren Dispersi-

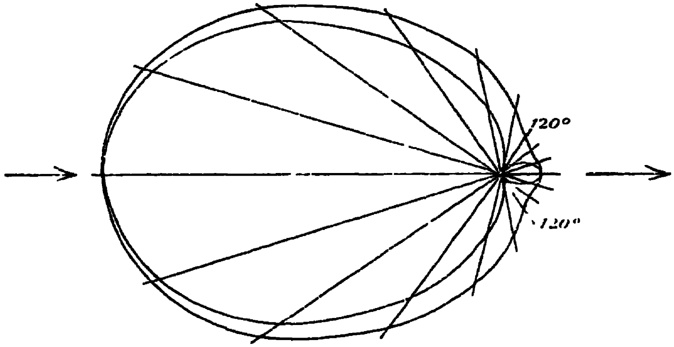
tätswerten ein Strahlungsmaximum zu finden, das bei super- und suboptimalen Teilchengrößen nicht nur beiderseits kleiner wird, sondern sich der Theorie entsprechend nach den größern resp. kleinern Wellenlangen verschiebt. Auch die allgemeine Gestalt der Kurven ist speziell für die roten

Fig 17



Strahlungsdiagramm eines Goldkugelchens
von 160 $\mu\mu$ Durchm (nach G Mie).

Fig. 18



Strahlungsdiagramm eines fingierten vollkommen leitenden, unendlich kleinen Kugelchens.

Sole die theoretisch geforderte Daß die quantitative Prufung nicht genaue Ubereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergibt, erscheint nicht verwunderlich angesichts der oben (S. 75) erorterten großen Ungleichartigkeit der zur Messung verwandten Dispersoidserie, der Unsicherheit der Teilchenschatzung, der Unbewiesenheit der Annahme, daß das Gold in Kugelform in den Solen auftritt, und schließlich der

bisher noch fast gar nicht geprüften Frage, ob die für die Variation der optischen Konstanten mit dem Dispersitätsgrad gewählten Funktionen den experimentellen Befunden genügend genau entsprechen[1]).

In der Tat weist G. Mie selbst auf die Notwendigkeit hin, seine Theorie auch für nichtkugelige Teilchen zu erweitern. Eine solche Erweiterung wurde in neuerer Zeit von R. Gans (l. c.) vorgenommen, allerdings wesentlich nur für die Farbe (Absorption) der Goldsole, so daß kurz darstellbare Konsequenzen für die Intensität der Strahlung bei nichtkugeligen Teilchen hier nicht angegeben werden können (siehe hierzu Kap. 9). Für eine genauere Berücksichtigung des nicht minder wichtigen Einflusses des Dispersitätsgrades auf die optischen Konstanten, die zur Rechnung in die Formeln eingeführt werden, fehlen bisher die experimentellen Unterlagen noch weitgehend.

---

[1]) In der Tat ergibt z. B. der Vergleich zwischen elektromagnetischer Lichttheorie und den experimentellen Befunden an Metallschichten in dieser Hinsicht nur eine mittelmäßige Übereinstimmung (siehe z. B. G. T. Walker, Ann. d. Physik [4], 10, 190, 1903). Nach demselben Autor entscheidet sich J. J. Thomson, daß diese theoretischen Ergebnisse auf experimentelle Resultate überhaupt nicht anwendbar sind, und ebenfalls wendet auch P. Drude seine Resultate nur für elektrische Strahlungen von der Art und den Dimensionen der Hertzschen Wellen an.

Zweites Kapitel.

Optische Heterogenität kolloider Systeme; Fortsetzung.

§ 6. Tyndallphänomen.

1. Allgemeines; Methodik. Es ist eine vermutlich sehr alte Erfahrung, daß durch intensive einseitige Beleuchtung Teilchen sichtbar gemacht werden konnen, die bei allseitiger diffuser Bestrahlung nicht mehr oder doch nicht deutlich wahrgenommen werden können. Man denke an die uberraschend großen Staubmengen, die ein intensiver Sonnenstrahl in einem sonst verdunkelten Raume zu enthüllen pflegt[1]). Dieses „Sonnenstaubchenphänomen" ist schon sehr fruhzeitig in der Kolloid- oder Dispersoidchemie dazu verwandt worden, Trubungen von einem Feinheitsgrade festzustellen, bei dem nicht nur die makroskopische, sondern auch die mikroskopische, auf durchleuchtender Bestrahlung beruhende Beobachtung, negative Resultate ergab. So benutzte bereits M. Faraday[2]) im Jahre 1857 dies Verfahren, um den suspensoiden Charakter des kolloiden Goldes nachzuweisen Des historischen Interesses wegen sei die betreffende Stelle wortlich (in Ubersetzung) angeführt. Nachdem der Verfasser auf die Verschiedenheit in Farbe und Trubungsstarke verschiedener Goldsole hingewiesen hat, beschreibt er solche Sole, die „mehr amethystfarben oder rubinrot und anscheinend klar waren. Die letzteren bleiben, wenn sie von der feinsten Art sind, oft viele Monate lang unverandert[3]) und haben ganz das

---

[1]) Auch die bessere Erkenntnis von Trubungen auf dunklem Hintergrunde beruht auf dem Ausschalten eines Teils der diffusen Belichtung.

[2]) M. Faraday, Philos Mag. [4] 14, 514 (1857)

[3]) Es ist dem Verfasser vergonnt gewesen, im Museum der Royal Society in London einige Originalpräparate von Goldsolen aus

Aussehen von Lösungen. Indessen sind sie doch niemals solche, indem sie tatsächlich nicht gelöstes, sondern nur zerteiltes (diffused) Gold enthalten. Die Partikelchen können leicht nachgewiesen werden dadurch, daß man die Strahlen der Sonne (oder einer Lampe) mit einer Linse zu einem Kegel sammelt, und den dem Fokus zunächst gelegenen Teil in die Flüssigkeit schickt; der Kegel wird sichtbar und obschon die erleuchteten Teilchen wegen ihrer Kleinheit nicht unterschieden werden können, so hat doch das von ihnen reflektierte Licht einen goldenen Farbcharakter, und man kann erkennen, wie überaus zahlreich sie sind in Anbetracht der kleinen Menge Gold, die vorhanden ist. In manchen Lösungen, die so verdünnt sind, daß sie weder durch ihre Farbe noch sonst durch ihr Aussehen die Gegenwart von Gold anzeigen, kann das Vorhandensein der zerteilten festen Partikelchen durch die Sonne auf dem angegebenen Wege dargetan werden."

In der Folge sind diese Erscheinungen des Aufleuchtens feiner Partikel bei einseitiger intensiver Beleuchtung experimentell besonders eingehend von J. Tyndall[1]) untersucht worden, und das Phänomen wird nach diesem Forscher als das „Tyndallphänomen" bezeichnet, obschon, wie gezeigt, bereits Faraday die Erscheinung nicht nur kannte, sondern schon als Methode zur Erkennung feinster Trübungen anwandte. Tyndall experimentierte besonders mit gasförmigen Systemen wie Nebeln (G + Fl), sowie mit Staub und Rauch (G + F), und benutzte namentlich in den ersteren Fällen das intensive Lichtbündel gleichzeitig zur Darstellung der dispersen Systeme auf photochemischem Wege (Zersetzung usw. der Dämpfe von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylnitrit, Butylnitrit, Allyljodid, Isopropyljodid z. T. mit Salzsäuregas usw.) Er konnte auf diese Weise bei Anwendung besonders gün-

---

Faradays Nachlaß zu besichtigen Trotz der anscheinend sehr unvollkommenen Beschaffenheit des Glases der zur Aufbewahrung dienenden Flaschen befindet sich speziell ein violett-rosa gefärbtes Sol darunter, das auch noch heute makroskopisch völlig klar erscheint und keinen merklichen Niederschlag enthält, m. a. W. bereits ungefähr 66 Jahre lang stabil geblieben ist.

[1]) J Tyndall, Proc. Phil. Soc. Cambridge 1869, 2, 136; Philos. Mag. 37, 384 (1869); Proc. Roy. Soc. Lond. 17, 223 (1869); Proc. Roy. Institution 6, 365 (1871)

stiger (meist sehr kleiner) Konzentrationen außerordentlich hochdisperse Systeme erzielen, und weiterhin die Abhängigkeit der optischen Erscheinungen vom Dispersitätsgrade bequem verfolgen. Als besonders bemerkenswert sei hervorgehoben, daß ganz unabhängig anscheinend von der chemischen Natur der verwendeten Gase die zuerst auftretenden höchst dispersen Gebilde stets eine intensive blaue Färbung aufwiesen, eine Tatsache, die J. Tyndall in der Folge zur Erklarung der blauen Himmelsfarbe anwandte. Bei der Besprechung der Farbe kolloider Systeme wird hierauf zurückzukommen sein (siehe Kap. 8). Bei Verringerung des Dispersitatsgrades in den weiteren Versuchsstadien trat meist eine weißliche Farbung auf. Besonders interessant ist noch die folgende Bemerkung: „Daß Wasserteilchen, wenn diese in einem derartig feinen Zerteilungszustande erhalten werden konnten, dieselben Erscheinungen zeigen würden, kann nicht mit vernunftigen Grunden bezweifelt werden“ (l c. Phil Mag 1869, S 389).

Es ist nun als wesentlich zu beachten, daß unter dem Tyndallphänomen, streng genommen, nicht das Aufleuchten einzelner scharf begrenzter und optisch wohldefinierter makroskopischer Staubpartikel usw. verstanden wird, das vorwiegend auf der normalen Reflexion der intensiv und auf dunklem Hintergrunde einseitig beleuchteten Teilchen beruht Vielmehr versteht man unter dem Tyndallphänomen oder dem „Tyndallkegel“ nur das diffuse, makroskopisch nicht naher differenzierbare Aufleuchten des ganzen von dem Lichtstrahl getroffenen Anteiles des dispersen Gebildes. Man unterscheidet diese beiden Effekte leicht, wenn man einen Lichtkegel durch ein Suspensoid (z B Goldsol) schickt, das man kunstlich, etwa durch Rühren mit Watte, mit groberen Teilchen verunreinigt hat. Man sieht, wie in einem gleichmaßig hellen z. B. gelblichgrun gefarbten Lichtkegel die einzelnen leuchtenden Fäserchen herumschwimmen, nicht diese Teilchen, sondern nur den diffusen Kegel nennt man einen Tyndallkegel. Ein gutes Beispiel fur einen solchen undifferenzierten echten Tyndallkegel bietet der Lichtstrahl, der bei nicht zu klarer Luft von einem Scheinwerfer abgegeben wird. Es handelt sich also um die seitliche Ausstrahlung von submikroskopischen Teilchen Ein Tyndallkegel ist also nichts an-

deres als das bei scharf einseitiger Beleuchtung besonders deutlich auftretende Phänomen der diffusen Beugungstrübung, wie wir es in allgemeinerer Fassung im vorangehenden Paragraphen erörtert haben.

Die Methodik zur Darstellung und Messung des Tyndallphänomens ist dementsprechend genau dieselbe wie die oben (S. 6ff.) beschriebene Methodik zur genauern Messung der Trübungsstärke[1]). Ein Tyndallkegel ist um so stärker, je größer die z. B. photometrisch bestimmte Intensität des seitlich ausgestrahlten Lichtes ist. Auch auf photochemischem, z. B. photographischem Wege läßt sich die Variation der Lichtstärke des Kegels durch die verschieden intensive Schwärzung der Platte (bei gleicher Belichtungsdauer, gleichem Abstand usw.) durch Vergleich mit irgendeiner der gebräuchlichen „Schwarzungsskalen" oder mit einem „Graukeil" in erster Annäherung quantitativ bestimmen*). Die spärlichen quantitativen Bestimmungen, die bisher vorliegen (kritische Flüssigkeitsgemische, Metallsole) sind bereits oben (bei Besprechung der Trübungsphänomene) wiedergegeben worden, im folgenden können nur noch qualitative Ergebnisse kurz mitgeteilt werden.

Von besonderer methodischer Bedeutung ist, namentlich bei der Tyndalluntersuchung hoher disperser Systeme, die Verwendung möglichst intensiver Beleuchtung. Nach der oben wiedergegebenen Rayleighschen Theorie der Beugungsstrahlung nimmt die Intensität des ausgestrahlten Lichtes ab mit der sechsten Potenz des Teilchendurchmessers. Gibt also ein Dispersoid von der Teilchengröße 1 gerade noch bei der angewandten Lichtintensität I einen erkennbaren Tyndallkegel, so muß bei Teilchengrößen von 0,1 die Belichtung ca. eine Million Mal stärker sein, um ebenfalls einen erkennbaren Tyndallkegel zu liefern. Es ergibt sich hieraus, daß wegen der praktischen Grenze in der Intensität der zur Verfügung stehenden

---

[1]) Siehe auch die in der „Praktischen Einleitung" zum „Grundr. d. Kolloidchem." 3. Aufl. (S. 9ff.) gegebenen Hinweise auf einfachere apparative Anordnungen.

*) Anmerk. b. d. Korr. In neuerer Zeit ist von W. Mecklenburg (Z. f. anorg. Chem. 1912, S. 207ff.) ein weiterer Apparat in Gemeinschaft mit S. Valentiner angegeben worden, anscheinend ohne Kenntnis der ganz analogen Apparate von W. Steubing, W. H. Keesom usw.

Lichtquellen auch der Nachweis optischer Heterogenität mittels des Tyndallkegels eine Grenze haben muß. Als intensivste Lichtquellen kommen für den Tyndallkegel heute in Frage: direktes Sonnenlicht und Bogenlicht.

Von Wichtigkeit ist weiterhin die scharfe Unterscheidung des Tyndallkegels vom Fluoreszenzkegel. Bekanntlich lassen viele feste und flüssige Systeme, z. B. Uranglas und verdünnte Eosinlösung, ebenfalls ein hindurchgeschicktes Lichtbündel aufleuchten, ohne daß die Systeme übermolekulare Dispersitätswerte zu besitzen brauchen. Dieses Fluoreszenzlicht laßt sich nun auf mehrfache Weise von dem Tyndallicht unterscheiden[1]. Zunachst ist das Fluoreszenzlicht regelmäßig gefarbt; findet sich ein weißer (oder bläulichweißer) Lichtkegel, so handelt es sich sicher nicht um Fluoreszenz, sondern um Tyndallicht. Allerdings ist auch ein zweifelsfreier Tyndallkegel nicht selten farbig, so daß dieser Unterschied nur in ausgewählten Fällen zur Charakterisierung ausreicht. Sodann ist es eine Eigentumlichkeit der Fluoreszenz, einfallende Strahlen kurzerer Wellenlänge in solche von großerer umzuwandeln, sehr selten umgekehrt (Stokes' Gesetz). Beleuchtet man also mit einfarbigem Licht, so nimmt ein Tyndallkegel die Farbe des beleuchtenden Lichtes an, ein Fluoreszenzkegel dagegen eine davon verschiedene. Benutzt man nur kurzwellige Strahlen zur Beleuchtung (violett, ultraviolett), so verschwindet der Tyndallkegel mehr oder weniger, nicht jedoch der Fluoreszenzkegel Umgekehrt verschwindet meist der Fluoreszenzkegel, wenn man die kurzwelligen Strahlen durch eine Gelbscheibe, Pikrinsaure usw. von der Beleuchtung ausschaltet, wahrend ein Tyndallkegel hierdurch nur gelblich gefarbt wird Schaltet man schließlich vor das Gefaß ein Lichtfilter, und vor das Auge ein zweites, dem ersteren genau komplementares, so verschwindet der Tyndallkegel, wahrend Fluoreszenzlicht erhalten bleibt. Endlich gibt es noch ein drittes Mittel im Polarisationsapparat (Nicol), auf das bereits in der Einleitung hingewiesen wurde. Wie im Kap. 4 uber die Polarisationserscheinungen naher ausgefuhrt werden wird, ist das von

[1] Siehe insbesondere G. Stokes, Phil Trans Roy. Soc 143, II, 463 (1852), 143, III, 385 (1853); auch in Pogg. Ann. Erg.-Band 4, 177 (1854), sowie W Spring, Rec trav. chim Pays-Bas 18, 1, 153, 233 (1899)

Dispersoiden seitlich ausgestrahlte Trübungs- oder Tyndalllicht zum größten Teile polarisiert, im Gegensatz zu dem unpolarisierten Fluoreszenzlicht. Schaltet man also einen Nikol ein, so verschwindet das Tyndallicht zweimal beim Drehen desselben, während bei reiner Fluoreszenz das Licht unabhängig von der Stellung des Analysators erhalten bleibt. Allerdings kommt es nun sehr häufig vor, daß ein System sowohl Fluoreszenz- als auch Tyndallicht zeigt. Solche Systeme sind z. B. Lycopodium-Samen in Wasser (G. Stokes), Tannin in Essigsäure (W. Spring), konzentriertere wäßrige Lösungen von Magdalarot, Fluorescein usw. in neutralem Medium (nach eigenen Beobachtungen). Durch Bestimmung des bei maximaler Dunkelheit im Nikol eintretenden Lichtverlustes, welchem der Anteil des Fluoreszenzlichtes im Kegel entspricht, lassen sich diese beiden Erscheinungen auch quantitativ voneinander sondern.

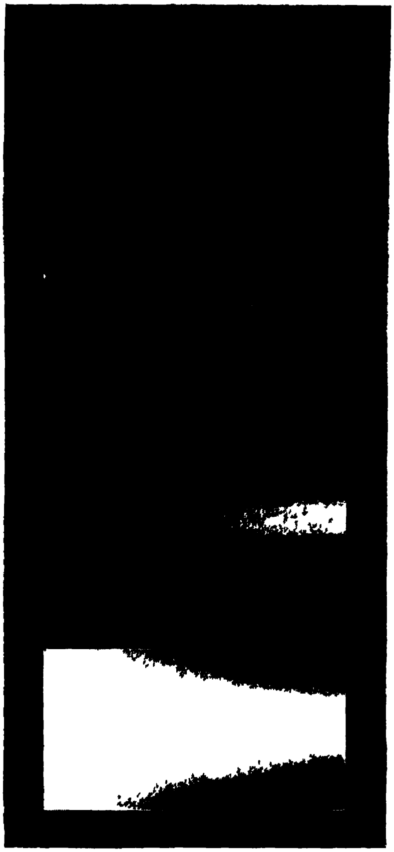
Über die Fehlerquellen, die in der Schwierigkeit der Vermeidung von Unreinigkeiten liegen, siehe weiter unten Abschnitt 3.

2. *Verbreitung des Tyndallkegels bei submolekularen Dispersoiden.*

Bei Suspensionen und Suspensoiden tritt der Tyndallkegel meist besonders kräftig auf, entsprechend den hier besonders günstigen Trübungsbedingungen. Beobachtungen über das Tyndallphänomen an diesen Systemen sind gemacht worden von M. Faraday (l. c., Goldsole), A. J. A. Prange[1]) (Silbersole), H. Picton und S. L. Linder[2]) (vorwiegend Sulfidsole), G. Bredig[3]) (elektrisch zerstäubte Metallsole); K. Stoeckl und L. Vanino[4]) (Metallsole), W. Spring[5]) (sehr verschiedene organische und anorganische Sole) und vielen andern. Auch bei emulsoiden Systemen verschiedenster Art kann das Tyndallicht konstatiert werden, z. B. bei Eiweißkörpern, Gelatine, Stärke, Seifen, Kiesel-

---

1) A. J. A. Prange, Rec. trav. chim. Pays-Bas 9, 123 (1890).
2) H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 61, 137, 148 (1892).
3) G. Bredig, Z. f. angewandte Chem. 1898, S. 951.
4) K. Stoeckl und L. Vanino, Z. f. physik. Chem. 30, 98 (1899).
5) W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 18, 1, 153, 233 (1899).



Tyndallphänomen.

Die unter moglichst gleichen Umstanden photographierten Lichtkegel entsprechen von oben nach unten folgenden Flussigkeiten. 1 dest Wasser, 2 konz. Rohrzuckerlösung, 3 Kongoblau, 4. Mastixsuspension (sehr hochdispers und stark verdunnt.)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

säure, ferner bei den zwischen Suspensoiden und Emulsoiden stehenden Metallhydroxyden usw.*). Wegen Einzelheiten sei auf den folgenden Abschnitt „Ultramikroskopie", sowie auf die oben erorterten Trübungserscheinungen in emulsoiden Systemen verwiesen, Phänomene, die durch Anwendung einseitiger Belichtung unmittelbar zu analogen Tyndallerscheinungen werden. Auch emulsoide Organosole, z. B. alkoholische Harzlösungen, sind von W. Spring (l. c.) untersucht worden, ferner kritische Gemische und kristallinische Flüssigkeiten (siehe Literatur S. 65 sowie weiter unten).

Neben Dispersoiden mit flüssigem Dispersionsmittel zeigen auch solche mit gasformigem und festem Dispersionsmittel das Tyndallphänomen. Die Versuche von J. Tyndall (l. c) selbst wurden, wie erwähnt, an photochemisch erzeugten Nebeln angestellt. Ferner wird die Tyndallwirkung des Rauches (Tabak-, Phosphorrauch usw.) bei optischen Demonstrationen bekanntlich benutzt, um den „Weg" der Lichtstrahlen sichtbar zu machen. Auch die Höfe des Mondes, die im Winter durch Brechung, Reflexion und Beugung des Lichtes an dem Dispersoid Luft-Eiskristalle, im Sommer an dem System Luft-Wassertropfen zustande kommen, stellen ein kosmisches Tyndallphänomen dar. Von festen Dispersoiden, die einen ausgesprochenen Tyndallkegel zeigen, seien genannt Rubinglas, farbiges Steinsalz usw.[1]).

Einige solcher Tyndallkegel sind nach photographischen Aufnahmen des Verfassers auf Tafel III wiedergegeben worden. Der oberste Kegel zeigt gewohnliches destilliertes Wasser, der zweite Kegel eine konzentrierte Rohrzuckerlosung (siehe hierzu Abschn 5), der dritte ein Kongoblausol (hergestellt durch Zugabe einer Spur Säure zu einer Kongorotlosung), der vierte endlich den außerordentlich intensiven Kegel eines

*) Anm. b. d Korr. Eine ausfuhrlichere Untersuchung des Tyndallichtes eines solchen Systems (Zinnsaure) ist kurzlich von W Mecklenburg (Z. f. anorg Chem. 1912, S. 207) gegeben worden

[1]) Uber die seitliche Strahlung in verschiedenen, darunter gewohnlichen und optischen Gläsern vgl D. Brewster, Poggendorfs Ann. 73, 531 (1848); M Faraday, Phil. Trans. 147, 170 (1857); Phil. Mag. 14, 417, 512 (1857); A. Lallemand, Compt rend 69, 189, 1294 (1869); E. Lommel, Wiedem. Ann 3, 113 (1878), W. Spring, Rec. trav. chim Pays-Bas 19, 339 (1900), M. Faraday und W. Spring untersuchten u a. auch gefarbte Glaser (Rubinglas, Aventuringlas usw.).

sehr verdünnten, nur schwach trüben Mastixsols, hergestellt durch Eintröpfeln sehr verdünnter alkoholischer Mastixlösung in dest. Wasser. Tyndallkegel von Goldsolen finden sich weiter unten auf der farbigen Tafel A, solche von Emulsoiden (Gelatine, Kieselsäure) ebenfalls unten, S. 155 ff.

3. *Einfluß des Dispersionsmittels auf den Tyndallkegel.* Es erscheint auf Grund jeder Theorie der Trübung plausibel, daß bei Variation des Dispersionsmittels und Beibehaltung der dispersen Phase auch die optischen Eigenschaften des ganzen Systems variieren werden, entsprechend der Tatsache, daß sowohl Brechung und Spiegelung als auch die Beugung des Lichtes vom Unterschied der optischen Konstanten beider Phasen abhängen. Man kann also voraussehen, daß ein und derselbe Stoff in zwei verschiedenen Dispersionsmitteln verteilt auch zweierlei Tyndallicht geben wird. Indessen kommen zu diesen rein optischen Wirkungen einer Variation des Dispersionsmittels noch viel tiefergreifende, die darauf beruhen, daß ein und derselbe Stoff in verschiedenen Medien sich mit sehr verschiedenem Dispersitätsgrade freiwillig zerteilen kann. So löst sich z. B. Tannin nach den Untersuchungen von E. Paternò[1]) in Wasser kolloid, in Eisessig dagegen molekulardispers auf, wie u. a. aus Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen hervorgeht. Ähnliches gilt für manche Farbstoffe, z. B. Fuchsin in Wasser und Alkohol usw. W. Spring (l. c.) hat nun den Tyndallkegel solcher Stoffe in verschiedenen Dispersionsmitteln miteinander verglichen und interessante Analogien gefunden. Während z. B. Tannin in wäßriger Lösung einen sehr intensiven Lichtkegel gibt, zeigt die essigsaure Lösung zwar ebenfalls noch seitliche Ausstrahlung, indessen doch eine solche von merklich geringerer Intensität. Noch überzeugender waren die Versuche mit Farbstoffen: Fuchsin in Wasser gab einen intensiven Kegel, während eine gleich stark gefärbte alkoholische Lösung den Lichtstrahl nicht stärker zeigte als der Alkohol allein. Dasselbe galt für Vesuvin. Die Unterschiede werden am deutlichsten bei relativ verdünnten Systemen. Man kann also Auftreten und Intensität des Tyndallkegels benutzen, um

[1]) E. Paternò, Z. f. physik. Chem. 4, 457 (1890).

sich in erster Annäherung qualitativ von dem verschiedenen Dispersitäts- resp. Solvatationsgrade analog zusammengesetzter disperser Systeme zu überzeugen.

4. *Tyndallkegel bei hochdispersen Systemen; Verhalten „homogener" Stoffe.* Schon aus dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verhalten des molekulardispersen Tannins in Eisessig ergibt sich die Vermutung, daß anscheinend auch Molekulardispersoide den Tyndallkegel zeigen können. Ja die Angabe, daß eine alkoholische Fuchsin- oder Vesuvinlösung einen „nicht stärkeren Lichtkegel zeigte als das reine Lösungsmittel selbst", führt sogar zu der Möglichkeit, daß auch sogenannte „homogene" Flüssigkeiten seitliche Ausstrahlung zu geben vermögen. Es erhebt sich nun sofort die interessante Frage, ob hier ein tatsächliches Phänomen der reinen Flüssigkeit, mit andern Worten eine Abbeugung der Flüssigkeitsmolekeln selbst, oder aber die Wirkung von Verunreinigungen vorliegt. Offenbar muß diese Frage nach dem Tyndallphänomen der reinen Dispersionsmittel zuerst ihre Erledigung finden, ehe man die Frage nach dem Vorhandensein der seitlichen Ausstrahlung z. B. bei chemisch heterogenen Molekulardispersoiden erörtern kann.

A. Lallemand[1]), der eine große Anzahl sorgfältig destillierter organischer Flüssigkeiten untersuchte, fand regelmäßig einen Tyndallkegel, obschon von Fall zu Fall in wechselnder Stärke. Er schloß daraus, daß bei jedem Körper ein dem „Durchlässigkeitskoeffizienten komplementäre Koeffizient der (seitlichen) Strahlung existiert". Gegen diese Auffassung wandte sich J. L. Soret[2]), der auf die große Schwierigkeit der Vermeidung von feinsten Unreinigkeiten hinwies. In der Tat ist auch in der Folge immer wieder diese Fehlerquelle hervorgehoben worden (D. Konowalow[3]), C. A. Lobry de Bruyn[4]), R. Zsigmondy[5]) usw.). Indessen zeigte

[1]) A. Lallemand, Compt. rend. 69, 189, 1294 (1869).

[2]) J. L. Soret, ibid. 69, 1192 (1869).

[3]) D. Konowalow, Annal. d. Physik 10, 360 (1903), 12, 1160 (1905).

[4]) C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 167 (1904).

[5]) R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, 88, 161 ff.

W. Spring (l. c.) in einer ingeniösen Untersuchung, daß es doch möglich ist, wenigstens Wasser so zu reinigen, daß der Tyndallkegel bei subjektiver Betrachtung verschwindet, oder daß es, um einen von J. Tyndall eingeführten Ausdruck zu gebrauchen, „optisch leer" wird. Die wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen von W. Spring sind folgende:

Wiederholte Destillation und Filtration durch Watte (letzteres ein Verfahren, das gestattet, Luft optisch leer zu machen), hatten nicht nur nicht den gewünschten Erfolg, sondern verschlimmerte die Verunreinigung[1]). Etwas bessere Resultate ergab Schütteln mit Knochenkohle. Ein bei subjektiver Betrachtung völlig optisch leeres Wasser erhielt W. Spring mit folgenden zwei Methoden: Wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, bewegen sich bekanntlich disperse Teilchen im elektrischen Feld, d. h. sie wandern im allgemeinen zu einer oder beiden Elektroden, falls ein Strom durch das Dispersoid geschickt wird (Elektrophorese). Es gelingt auf diese Weise, das Wasser z. B. in einem U-Rohr völlig von seinen Staubteilchen zu klären, so daß der Tyndallkegel verschwindet. Dies gilt speziell bei Beleuchtung des anodischen Schenkels des Gefäßes, entsprechend dem in der Regel negativen Ladungssinn und der anodischen Wanderung der am häufigsten im Wasser vorhandenen Verunreinigungen Die zweite Methode bestand in der Erzeugung eines flockigen gelatinösen Niederschlags im Wasser, der bei seinem Absetzen die schwebenden Staubteilchen einhüllte und mit niederriß. Solche gelatinöse Niederschläge, die sich hierzu eignen, sind z. B. Kalziumsilikat (gebildet aus verdünnter Kieselsäure und Kalkwasser), Kalziumkarbonat (aus Kohlensäure und Kalkwasser), Metallhydroxyde aller Art usw. Die nach dem Absetzen überstehende Flüssigkeit erwies sich, falls sie vor Berührung mit der stets staubhaltigen Luft geschützt wurde, in der Tat ebenfalls als optisch leer.

---

[1]) Dies gilt nicht für die Filtration durch Tonkerzen oder Pukall-, Berkefeld- usw. -filter. In der Tat sind keramische Filter eins der besten und einfachsten Mittel zur Erzielung praktisch optisch leeren Wassers (siehe W. Biltz und W. Gahl, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1904, S. 302ff.); auch nach eigenen Erfahrungen des Verfassers.

Erwähnt sei ferner, daß u. a. C. A. Lobry de Bruyn[1]) diese Versuche von W. Spring für Wasser mit gleichem Erfolge wiederholt hat. Als besonders günstiges Niederschlagsmittel empfiehlt dieser Forscher Zinkhydroxyd (gebildet aus äquivalenten Mengen von Zinksulfat und Kalilauge). Endlich geben S. Battelli und Pandolfi[2]) an, durch Destillation unter Luftabschluß praktisch optisch leere Flüssigkeiten erhalten zu haben.

Zur Aufbewahrung solchen optisch leeren oder doch sehr reinen Wassers (wegen seiner Wichtigkeit für ultramikroskopische Untersuchungen auch „Ultrawasser" genannt) dienen zweckmäßig Flaschen mit langem gebogenen Hals. Gefäße mit eingeschliffenem Deckel sind unbedingt zu vermeiden; besser eignen sich Korkstopfen mit Stanniolpapier.

Obgleich hiermit der wichtige Nachweis erbracht worden ist, daß es tatsächlich (im sichtbaren Spektrum und bei subjektiver Betrachtung) optisch leeres Wasser gibt, ist mit diesem Versuch die Frage noch keineswegs entschieden, ob auch der Tyndalleffekt organischer Flüssigkeiten nur auf analogen Verunreinigungen beruht. Es erscheint durchaus möglich (s w. u.), daß empfindlichere z. B. photographische Methoden Seitenlicht auch noch in solchen Fällen nachweisen können, in denen die subjektive Betrachtung ein negatives Resultat ergibt. W. Spring glaubte diese Frage mit seinen Methoden nicht entscheiden zu können, da letztere nur in elektrolytisch leitenden Systemen anwendbar sind. Dieser Einwand ist indessen nicht stichhaltig, da, abgesehen davon, daß bekanntlich auch viele organische Flüssigkeiten ionisieren, wenn schon in meist schwächerem Maße, und Niederschlagsreaktionen der mannigfaltigsten Art in ihnen möglich sind[3]), auch in Flüssigkeiten wie Terpentinöl usw. kataphoretische Wanderungen stattfinden können (siehe Grundr. 1. Aufl. 1909, S. 235) Die Frage nach dem Auftreten des Tyndallphänomens in orga-

---

[1]) C. A Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim Pays-Bas 23, 155 (1904).

[2]) Battelli und Pandolfi, Il Nuov. Cim (4) 9, 329 (1899).

[3]) Vergleiche z. B. die von C. Kahlenberg (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 18, 103, 1910; daselbst weitere Literatur) in organischen Lösungsmitteln erhaltenen Niederschlagsreaktionen.

nischen „homogenen" Flüssigkeiten ist also noch immer ein offenes, aber experimentell durchaus zugängliches Problem.

Tatsächlich läßt sich nun umgekehrt theoretisch wie phänomenologisch ein Tyndallkegel auch in analytisch-chemisch homogenen Systemen erwarten, und zwar bei den a. a. O. als „Isodispersoide" charakterisierten Stoffgemengen (siehe Grundr. III. Aufl. S. 128 ff.). Es sind dies im extremen Falle grob oder gar nicht disperse Gemische allotroper Formen eines Elementes, wie z. B. bei den Schwefelschmelzen, oder aber (bei Verbindungen) analoge Gemische von isomeren, polymeren usw. Formen (Styrol + Metastyrol, Formaldehyd + Paraldehyd, Amylen + Diamylen, Isopren + Kautschuk usw.). Da nun allotrope, isomere und polymere Formen in der Mehrzahl der Fälle auch optisch, z. B. in bezug auf ihr Brechungsvermögen verschieden sein werden, so können offenbar bei genügend grobem Dispersitätsgrad auch in diesen „isodispersen" Systemen optische Oberflächen und damit Tyndallkegel auftreten. Tatsächlich zeigen solche Systeme bei gewöhnlicher Betrachtung schon eine ganze Anzahl von Trübungserscheinungen: Die größere Mengen von „unlöslichem" Schwefel (S_μ) enthaltenden roten Schwefelschmelzen sind undurchsichtig, verglichen mit den hellgelben unterhalb 160° erhältlichen einkomponentigen Schwefelschmelzen[1]), die Systeme Styrol + Metastyrol zeigen die mannigfaltigsten Variationen in bezug auf Durchsichtigkeit („weiß" bis glasklar), dasselbe gilt für Isopren + Kautschuk usw. Es wäre von großem Interesse, eine Untersuchung des Tyndallichtes gerade solcher Systeme anzustellen. Endlich schließen sich hier auf hochdispersem Gebiete die sog. „assoziierten" oder anomalen Flüssigkeiten an[2]), in denen man im extremen Fall das Auftreten von Diskontinuitäten annehmen kann, die sich noch innerhalb der molekularen Dimensionen bewegen. Allerdings kommen neuere Molekulartheoretiker bei der Berechnung derartiger Molekularanhäufungen in assoziierten Flüssigkeiten zu derartig großen Dimensionen, daß sie bereits von „Tröpfchen" der Polymere innerhalb des monomeren Dispersionsmittels sprechen[3]).

---

1) Siehe hierzu Grundr. 3. Aufl. S. 131, Koll.-Zeitschr. 12, 220 (1913).
2) Siehe Grundr. 3. Aufl. S. 128 ff.
3) Siehe z. B. K. Drucker, Z. f. physik. Chem. 67, 634 (1909);

Es steht also für den Verfasser außer Frage, daß auch „reine" Stoffe, spez. assoziierte Flüssigkeiten, unter Umständen das Tyndallphänomen zeigen können, da die Übergänge zwischen molekular- und gröber dispersen Isodispersoiden durchaus stetig erscheinen. Eine solche möglichst quantitative Untersuchung mit einem genaueren ev. auch photographischen Strahlungsmesser wie etwa denen von Keesom oder W. Steubing, sowie unter geeigneten Versuchsbedingungen (tiefe Temperaturen, möglichst plötzliche Abkühlung vorerwärmter Systeme usw.) könnte vielleicht wichtige Resultate ergeben. Tatsächlich liegen übrigens auch Angaben vor, gemäß welchen einzelne organische Stoffe auf keine Weise „optisch leer" zu bekommen sind. Dies gilt z. B. für Äther (The Svedberg[1]).

Schließlich ist aber darauf hinzuweisen, daß nach Lord Rayleigh[2]), M. Planck[3]) u. a. eine der diffusen Beugung entsprechende Störung der Lichtwellen auch noch von optischen Diskontinuitäten ausgeübt werden kann, die durchaus molekulare Dimensionen besitzen. So hat der erstgenannte Forscher seine Strahlungstheorie erweitert auf Teilchen, die nur ein Tausendstel der halben Wellenlänge des Lichtes als Durchmesser haben, d. h. ca. 0,2 $\mu\mu$ (Durchmesser des Stärkemoleküls ca. 5 $\mu\mu$). Es sind dies also durchaus schon „molekulare" Dimensionen. M. Planck hat ferner diese Theorie angewandt auf die Strahlung von Atomen und Elektronen und auf diese Weise u. a. auch eine ganze Theorie der Dispersion des Lichtes in Gasen usw. entwickelt. Ja, die von G. Mie gegebene Theorie der Strahlung von Metalldispersoiden (siehe oben S. 86ff.) gestattet sogar eine Extrapolation auf unendlich feine Teilchen, ohne daß die berechneten Strahlungsintensitäten Null werden, wie aus Fig. 12, S. 86 hervorgeht, vorausgesetzt natürlich, daß auch bei diesen Dimensionen die den optischen Konstanten von Dispersionsmittel und disperser Phase entsprechende optische Diskontinuität erhalten bleibt. Wie ersichtlich, ist zum mindesten theoretisch eine Dispersitätsgrenze

---

Molekularkinetik usw. Leipzig, 1913; H. Schade, Koll.-Zeitschr. 7, 26 (1910); W. Spring, Koll.-Zeitschr. 7, 23 (1910).

1) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 6, 135 Anm. 3 (1909).

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 47, 375 (1899).

3) M. Planck, SB. Ak. Wiss. Berlin 1904, 740.

nicht nachweisbar, bei der Strahlungserscheinungen in Dispersoiden aufhören müßten. Die **praktische** Grenze wird in erster Linie durch den Mangel genügend intensiver Lichtquellen gegeben, wie oben S. 98 auseinandergesetzt wurde.

5. Tyndallkegel bei hochdispersen Systemen; Verhalten von „Lösungen".

Die Tatsache, daß nach den Versuchen von W. **Spring** Wasser, wenigstens bei Zimmertemperatur, praktisch optisch leer erhalten werden kann, gestattet nun auch eine etwas sichere Behandlung der Frage nach dem Auftreten des Tyndallkegels in chemisch **heterogenen** hochdispersen Systemen, speziell in den „echten" oder molekulardispersen Lösungen. Die wichtigsten Untersuchungen über diese Frage verdanken wir wiederum W. **Spring**[1]), ferner **Lobry de Bruyn** und seinen Mitarbeitern[2]) und A. **Coehn**[3]).

Bei Anwendung seiner Methoden zur Darstellung optisch leerer Flüssigkeiten bei **anorganischen Salzlösungen** (Zugabe von einigen Tropfen der Reaktionskomponenten von koll Metallhydroxyds, Gelbildung, Schütteln und Absetzenlassen) fand W. **Spring**, daß sämtliche untersuchten Alkali- und Erdalkalimetallsalze optisch leer waren, allerdings, wie sich später herausstellte, **nur bei geringeren Konzentrationen**. Ebenfalls praktisch optisch leer waren die Chloride, Sulfate und Nitrate von Zink, Kadmium, Mangan und Nickel. Dagegen ergaben die (neutralen) Salze von Aluminium, Eisen, Chrom, Kupfer, Blei, Quecksilber einen deutlichen Tyndallkegel, obgleich sie bei gewöhnlicher Betrachtung völlig durchsichtig erschienen. Man darf hieraus nun nicht folgern, daß z. B. die Moleküle des Aluminiumchlorids resp. die Ionen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und Cl' selbst das Licht abbeugten. Es sind vielmehr vermutlich die **hydrolytischen Spaltprodukte**, speziell die Metallhydroxyde, die bei neutraler Lösung gebildet und in hochdisperser bis kolloider,

---

[1]) W. **Spring**, l. c. 1899; ferner Bull. l'Acad. Roy. Belg. 3 Sér. 35, 300 (1899); Public. du Congr. de Chim. et Pharm. Liège 1905, 1, 229—317 (Liège, Vaillant-Carmanne); Koll.-Zeitschr. 7, 23 (1910).

[2]) C. A. **Lobry de Bruyn**, Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 251 (1900), 23, 155 (1904).

[3]) A. **Coehn**, Physik. Zeitschr. 10, 525 (1909); Autoreferat Koll.-Zeitschr. 6, 54 (1910); Z. f. Elektroch. 15, 652 (1909).

jedenfalls aber in submolekularer Form sich abgeschieden finden. In der Tat verschwindet auch der Tyndallkegel in den meisten dieser Falle bei Zusatz von Säure, entsprechend dem hierdurch bewirkten Rückgang der Hydrolyse[1]).

Wie erwähnt, stellte sich bei eingehenderer Untersuchung heraus, daß die angegebenen Resultate nur fur relativ verdünnte Losungen gelten; in höhern Konzentrationen erwiesen sich auch z. B. die Lösungen der Nitrate, Chloride und Bromide des Kaliums als deutlich heterogen (siehe hierzu Abschn. 6). Es ist dies ein Hinweis darauf, daß anscheinend nicht nur die Folgen der Hydrolyse fur die Erscheinung verantwortlich gemacht werden konnen Denn abgesehen davon, daß in den genannten Losungen von Alkalisalzen kein unlosliches Hydrolysenprodukt erscheint, ist bekanntlich die Hydrolyse am großten in den verdunntesten Lösungen.

Ganz analoge, nur noch ausgesprochenere Erscheinungen fanden C A. Lobry de Bruyn und L H Wolff (l. c), sowie in neuerer Zeit A. Coehn (l. c) auch an „echten" Losungen gut kristallisierender Nichtelektrolyte, speziell an Lösungen verschiedener Zuckerarten Die erstgenannten Forscher stellten fest, daß waßrige Losungen von Saccharose, Raffinose und Glukose in hoheren Konzentrationen deutlich optisch heterogen waren Ein schwacher Kegel ist bereits vorhanden bei 5 % Raffinose und 6 % Saccharose; die Intensitat des Kegels nimmt zu bei 16 und 25 %. Erwahnt sei, daß naturlich auch diese Zuckerlosungen optisch gereinigt wurden (mit Zinkhydroxyd), ohne daß sich hierdurch das Resultat anderte. Auch A Coehn konnte in 0 5 normaler Rohrzuckerlosung, die nach dem Springschen Verfahren parallel mit gewohnlichem Wasser „optisch gereinigt" wurde, mit voller Deutlichkeit bei Bestrahlung mit Sonnenlicht einen Tyndallkegel feststellen. In der Tat eignet sich Rohrzuckerlosung direkt zur Demonstration des Tyndallkegels, wie der Verfasser aus eigner Erfahrung kennt. Fig. 2 auf Tafel II gibt eine entsprechende photographische Aufnahme des Tyndallkegels einer kaltgesattigten Rohrzuckerlosung.

---

[1]) Bezüglich der optischen Heterogenitat von Sublimatlösungen vgl. auch die Arbeit von H W. Fischer und E. Brieger, Koll.-Zeitschr. 7, 196 (1910).

Die Erklärung für diese bemerkenswerte Tatsache kann offenbar nur darin gesucht werden, daß auch die genannten molekulardispersen Lösungen konzentrationsvariable Dispersoide sind, derart, daß sie entsprechend dem Verhalten von konzentrationsvariablen Dispersoiden[1]) bei höheren Konzentrationen grober dispers werden. Es treten Molekeln, vermutlich einschließlich ihrer Hydrathüllen, zu größeren Komplexen, physikalisch gesprochen zu Tröpfchen zusammen, so daß z. B. eine konzentrierte Rohrzuckerlösung den Charakter eines emulsoiden Kolloids annimmt. Das Erlangen eines derartig groben Dispersitätsgrades bei höherer Konzentration erscheint um so leichter, je größer das Molekül der dispersen Phase an und für sich ist und je ausgiebiger und schneller bei Konzentrationserhöhung Assoziationen und Polymerisationen stattfinden. Man kann weiterhin vermuten, daß diese Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades zunehmen wird mit der Größe des Hydratationsgrades der dispersen Phase. Daß auch bei Elektrolyten derartige Änderungen der dispersen Phase auftreten können, lehren bekanntlich die Anomalien konzentrierter und speziell „starker", d. h. vermutlich auch stark hydratisierter Elektrolyte[2]).

Von weiteren hochdispersen Systemen, die C. A. Lobry de Bruyn untersuchte, zeigten keinen Lichtkegel 10% Harnstoff, Azetamid, Äthyl- und Methylalkohol in Wasser, während das Resultat bei 10% Propyl- und Isobuthylalkohol in Wasser zweifelhaft blieb. Dagegen gab einen deutlichen Tyndalleffekt in Wasser gelöste kristallisierte Phosphormolybdänsäure. Der genannte Forscher kommt nun zum Schluß, daß nur Stoffe, die ein höheres Molekulargewicht haben, in wäßriger Lösung einen Tyndallkegel geben können. In der Tat beträgt das Molekulargewicht von Saccharose 342, von Raffinose 504, von kristallisierter Phosphormolybdänsäure ($P_2O_5 . 24 MoO_3$) ca. 3600.

Schließlich kamen auch nichtwäßrige Dispersoide zur Untersuchung. Einen Kegel ergaben z. B. NaJ in Äthylalkohol,

---

[1]) Näheres über solche Systeme vgl. Grundriß 3. Aufl. S. 39ff., 52ff. usw.

[2]) Siehe z. B. K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Ahrensche Sammlung, Stuttgart 1905, ferner die neueren Arbeiten von G. Buchbock, E. Washburn, H. Jones usw. in der Z. f. physik. Chemie.

ferner die Benzoyläther von Mannit, Dulcit, Raffinose, Tristearin (Mol.-G. 800—1300) in Methylalkohol, Chloroform und Essigäther.

6. Zeitliche Änderung des Tyndallichtes hochdisperser Systeme.

Es erscheint nach den Ausführungen über die Variation der Trübung bei verschiedenen Zustandsänderungen, u. a. auch bei den sog. spontanen Änderungen mit der Zeit einleuchtend, daß auch das viel empfindlichere Tyndallphänomen entsprechende Variationen aufweist. Bezuglich kolloider und grobdisperser Systeme kann daher auf die oben gemachten Ausführungen verwiesen werden. Indessen hat die größere Empfindlichkeit des Tyndallversuches es W. Spring (l. c. 1910) ermöglicht, auch in molekulardispersen Systemen, sogar in Elektrolyten zeitliche Variationen der optischen Heterogenität festzustellen. W. Spring verwahrte eine Anzahl von Losungen, die samtlich einen Tyndallkegel kurz nach ihrer Herstellung zeigten, vier Jahre auf unter Luft- und Lichtabschluß. Es zeigte sich, daß alle eine Abschwächung der Trübung erlitten hatten, alle waren im Verlaufe der Zeit klarer geworden. Gleichzeitig ergab sich mit einer Ausnahme (Kaliumbichromat) eine merkliche Zunahme des elektrischen Widerstandes Folgende Tabelle zeigt diese Resultate[1]).

Eine Diskussion der Resultate ergibt, daß nach W Spring experimentelle Fehler nicht zur Erklarung dieses merkwurdigen Verhaltens herangezogen werden konnen, ein Heraustreten basischer Bestandteile aus dem Glase sollte z. B. eine etwaige Hydrolyse und damit die Trübung vermehren statt vermindern. Die Abnahme der Leitfahigkeiten beim einfachen Stehen ist ubrigens schon von F. Kohlrausch[2]) bei anorganischen Salzlosungen beobachtet worden. W. Spring kommt zu dem interessanten Schluß, daß wahrscheinlich „die Losung eines Salzes in Wirklichkeit nicht nach seiner scheinbaren Flussigmachung beendet ist, sondern erst nach längerer Zeit abläuft, weil vielleicht nicht alle Molekulkomplexe zu gleicher Zeit den Zu-

[1]) Bezuglich experimenteller Einzelheiten vgl. die Originalabhandlung Koll.-Zeitschr. 7, 22, 50 (1910).

[2]) F Kohlrausch, Wiedem. Ann d Physik 28, 175 (1885).

Tab. 9.

Veränderungen der Trübung und des elektrischen Widerstandes von Salzlösungen mit der Zeit nach W. Spring[1]).

Name des Salzes	Prozentgehalt	Optisches Verhalten: a nach Herstellg	Optisches Verhalten: b nach 4 Jahren	Elektrischer Widerstand in Ohms: Temperatur	a nach 4 Jahren	b frische Lösung	c Differenz
Natriumsulfat.	12.2	Tyndallkegel in sämtlichen Lösungen positiv	fast leer	16.5°	125	122.2	2.8
Kaliumnitrat .	8		fast leer	15°	69	67	2
"	13		sehr wenig erleuchtet	15.5°	76.4	73	3.4
Kaliumbromid	20		sehr starker Kegel	15.5°	82.4	81.6	0.8
Kaliumbichromat . . .	1		leer	18°	689	1257	
Ammoniumchlorid . .	20		nahezu leer	--	—	—	
Ammoniumkarbonat .	5		fast ganz leer	—			
Aluminiumchlorid . .	20		schwach erleuchtet	20°	81.1	73.3	7.8
Zinksulfat .	29		fast leer	17°	198.5	177.7	20.8
Kupfersulfat .	20		fast leer	20°	196.3	190.1	6.2
Kupferchlorid	11.25		fast leer	19°	109.2	103.5	5.7
Manganchlorid	10		leer	20°	80.2	80.5	0.3
Quecksilberchlorid .	4		fast leer	-		-	
Silbernitrat .	10		fast leer	-	—	—	
Platinchlorid .	6—7		leer	—	--	-	
Bleiazetat . .	10		fast leer	—		-	

stand ihrer größten Verteilung oder der Einfachheit erreichen können". Dieser Schluß entspricht durchaus auch den im vorliegenden Buche wie überall vertretenen Kontinuitätsvorstellungen des Verfassers über die Beziehungen zwischen molekular- und submolekulardispersen Systemen

[1]) Eine Fortführung und Erweiterung dieser Untersuchungen erscheint in mehrfacher Hinsicht von größtem Interesse; die geplante Weiterführung der Arbeiten durch W. Spring selbst wurde durch den Tod dieses ausgezeichneten Forschers (1911) unterbrochen.

7. Ultravioletter Tyndallkegel. Wie erörtert stellt das Tyndallphänomen nur eine besonders günstige und empfindliche Versuchsanordnung dar zur Analyse der Trübung oder optischen Heterogenität hochst disperser Systeme, der diffusen Beugungstrübung. Es gelten m. a. W. fur das Zustandekommen des Tyndalleffektes dieselben allgemeinen optischen Prinzipien, wie sie im vorhergehenden Kapitel spez. S. 18 ff. entwickelt worden sind. Die nähere Überlegung zeigt nun, daß von den verschiedenen Faktoren, welche speziell nach der Rayleighschen Theorie der Beugungstrubung für die Intensität des Tyndallkegels in Frage kommen, die Wellenlänge des Lichtes auch beim Tyndallkegel eine ganz besonders wichtige und interessante Rolle spielt. Nun gehort eine nähere Besprechung der Beziehungen zwischen Wellenlange und Tyndallphänomen offenbar in das Kapitel uber Farben kolloider Systeme Indessen soll hier auf einen Zusammenhang aufmerksam gemacht werden, in dem die Wellenlänge einen entscheidenden Einfluß auch auf die Nachweisbarkeit von Trubungs- oder optischen Heterogenitatserscheinungen ausübt.

Aus den bekannten Formeln von Lord Rayleigh folgt, daß die Intensitat des seitlich ausgestrahlten Lichtes umgekehrt proportional ist der vierten Potenz der Wellenlänge des Lichtes. Bei gemischtem Licht wird m. a. W. durch ein Dispersoid langwelliges, z. B. rotes Licht, ganz außerordentlich viel weniger seitlich abgebeugt als kurzwelliges, z. B. blaues Licht[1]) Phänomenologisch kann man sich diesen Zusammenhang gut vorstellen, wenn man daran denkt, daß ein kleines Teilchen offenbar nur fur kleinere Lichtwellen ein ernstliches Hindernis sein und darum zu diffuser Beugung Anlaß geben wird, wahrend die größeren Wellenlangen von ihm nur verhaltnismaßig wenig gestort werden. Fur den Tyndallkegel folgte aber hieraus, daß jeder makroskopisch sichtbare Tyndallkegel unter allen Umstanden vorwiegend kurzwellige speziell also blaue und violette Strahlen enthalten muß. Naturlich konnen speziell bei gröberen Dispersoiden auch die übrigen Strahlen des Spektrums abgebeugt werden, immer jedoch unter Vorherrschen der kurzwelligen.

[1]) Dieser Umstand bewirkt die bekannte Farberscheinung der „Opaleszenz".

Nun können wir bekanntlich nur noch violette Strahlen von etwa 400 μμ Wellenlänge direkt wahrnehmen; dahinter liegt das große Gebiet der ultravioletten Strahlen, die von V. Schumann bis zu Wellenlangen von ca. 100 μμ auf indirektem z. B. photographischem Wege nachgewiesen worden sind. Es folgt nun mit Notwendigkeit aus jeder Theorie der diffusen Beugungstrubung und damit des Tyndalleffektes, daß jeder Tyndallkegel ultraviolette Strahlen nicht nur enthalten, sondern diese in ganz besonderer Vollständigkeit aussenden muß. Denn aus den angeführten Grunden müssen ultraviolette Strahlen als die kurzwelligsten in noch hoherem Maße „gestört“ und zur seitlichen Ablenkung gebracht werden als die sichtbaren violetten und blauen Wellen Hieraus ergibt sich u. a., daß alle Verfahren, welche neben dem Nachweis des subjektiv sichtbaren Tyndallichtes auch noch den Nachweis der ultravioletten Strahlen gestatten, die Moglichkeit gewahren, optische Heterogenitäten in den Fällen nachzuweisen, in welchen die makroskopischen Beobachtungen im sichtbaren Spektrum keine oder nur undeutliche Trubung ergeben. Es sind dies insbesondere photographische Methoden, ferner kann man an die Erregung von Fluoreszenzschirmen oder -losungen usw denken. Derartige Methoden, die also wesentlich empfindlicher waren als die subjektive Beobachtung resp photometrische Messung[1]), sind bisher noch nicht in großerem Maßstabe zur Untersuchung des Tyndallkegels herangezogen worden. In der Tat sind die in vorliegendem Buche beigegebenen Photographien des Verfassers (ferner Fig 1 in Grundr., 2. Aufl. 1911) anscheinend die ersten bisher publizierten Aufnahmen dieser Art[2]) Auch Beobachtungen uber den direkten Nachweis ultravioletter Strahlen im Tyndallkegel (bei Verwendung von Quarzgefäßen usw) sind bisher, soviel der Verfasser weiß, noch nicht angestellt worden

[1]) In der Tat war der Verfasser einigermaßen uberrascht über die Deutlichkeit des in Fig. 1, Tafel III abgebildeten Tyndallkegels in destilliertem Wasser, das zwar nicht besonders optisch gereinigt war, immerhin aber bei subjektiver Betrachtung einen nur außerordentlich schwachen Tyndallkegel ergab.

[2]) Es wird hier abgesehen von Ultra-Mikrophotographien, bei denen gelegentlich auch diffuse Kegel abgebildet wurden.

Die theoretische Folgerung der Existenz eines „ultravioletten Tyndallkegels“ gewinnt indessen mehr als methodische Bedeutung bei der Überlegung, daß offenbar Tyndallkegel existieren können, die nur ultraviolette und überhaupt keine sichtbaren Strahlen aussenden. Und zwar sind es insbesondere die höchst dispersen Systeme, in denen durchaus eine Abbeugung des ultravioletten Lichtes stattfinden kann, ohne daß dies in einem direkt sichtbaren Tyndallkegel zum Ausdruck zu kommen brauchte. Es ist in diesem Sinne zu erwarten, daß die photographische, die Fluoreszenzmethode usw. das Gebiet der Systeme mit Tyndallphänomen ganz erheblich erweitern wird und daß mit Hilfe des ultravioletten Tyndallkegels optische Heterogenitäten von außerordentlich hohen, bisher noch nicht zugänglich gewesenen Dispersitätswerten nachgewiesen werden können. Das oben geschilderte Verhalten molekulardisperser und chemisch homogener Systeme läßt kaum einen Zweifel, daß die Untersuchung des ausgestrahlten ultravioletten Lichtes z. B. die Konzentrationen optisch heterogener Zucker- und Salzlösungen usw. auf viel kleinere Werte hinausschieben wird. Desgleichen wird z. B. bei der Entstehung photochemischer Nebel nach J. Tyndall dem Auftreten des sichtbaren (blauen) Kegels vermutlich stets ein unsichtbarer ultravioletter Kegel vorangehen usw. Insbesondere aber erscheint der ultraviolette Tyndallkegel als ein Mittel einerseits zur Untersuchung der Heterogenitäten isodisperser Systeme z. B. assoziierter Flüssigkeiten, andererseits aber als eine besonders empfindliche Methode zum Studium der Übergangserscheinungen zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen[1]). Man könnte z. B. auf diese Weise versuchen, die Existenz der Polymolekel des Wassers usw. bei niedrigen Temperaturen nachzuweisen usw.

8. Röntgen-Tyndall-Kegel. Durch die neuesten Untersuchungen von M. Laue und seinen Mitarbeitern[2]) über die Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen in Kristallen

---

[1]) Siehe auch w. u. S. 198 ff über die Erweiterungsmöglichkeiten der ultramikroskopischen Lichtbarkeitsgrenze. — Ferner den Zusatz bei der Korr. w. u.

[2]) W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Sitzungsber. Bay. Ak. d. Wiss. 6. Juli 1912, S. 303, ferner ibid. 363; W. Friedrich, Physik.

wird eine noch weitere Steigerung der Empfindlichkeit auch des Tyndallversuches nahegelegt. Bekanntlich muß man diesen Strahlen eine außerordentlich kleine Wellenlänge zuschreiben; es ergeben sich auf theoretischem und experimentellem Wege Werte von ca. 0.04 — 0.66 μμ für die Länge dieser Perioden, d. h. Zahlen von der Größe, die man für Molekeln und „Atome" anzunehmen pflegt (Wasserstoff 0.07 — 0.16 μμ). Man kann also mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, wie dies von M. Laue getan wurde, daß derartig kleine Wellen auch durch die molekularen Diskontinuitaten z. B. eines Kristalls zur Störung, Abbeugung und Interferenz gebracht werden konnten. In der Tat haben nun M. Laue und seine Mitarbeiter bei photographischer Aufnahme eines durch Kristallplatten hindurchgehenden Röntgenstrahlenbündels Bilder von Punktsystemen erhalten, die sie als die Interferenzbilder deuten, welche durch Beugung der Röntgenstrahlen an den Raumgittern der Kristallmolekel hervorgerufen werden[1]).

Nun ist aber schon früher von C. C. Barkla[2]) gezeigt worden, daß Röntgenstrahlen beim Auftreffen auf feste Körper, speziell Metalle, eine Zerstreuung erfahren, die in mancher Hinsicht geradezu auffällige Ähnlichkeiten zeigt zu der Beugungstrübung disperser Systeme bei gewöhnlichem Licht. Ein

---

Zeitschr. 14, 317 (1913); M. Laue, ibid. 421 (1913), zahlreiche weitere Arbeiten anderer Autoren (J. Stark, E. Hupka, P. P. Ewald, J. Herweg usw.) im laufenden Bande der Physik. Zeitschrift. Eine allgemeiner gehaltene Darstellung findet sich bei O. Lehmann, Verh. d. Naturw. Vereins Karlsruhe Bd. 25 (1913).

[1]) Über andere Deutungen dieser Versuche siehe L. Mandelstamm und H. Rohmann, Physik. Zeitschr. 14, 220 (1913); ferner J. Stark, G. Bragg usw. ibidem, speziell die neueste Arbeit von M. Laue, ibid 421 (1913). Daß übrigens äußerlich ganz homogen aussehende Kristalle eine mechanische Diskontinuität von nicht molekularen Dimensionen besitzen können, geht sehr deutlich hervor aus den ultramikroskopischen Befunden von H. Siedentopf an natürlichem blauen Steinsalz (Verh. d. d. physik. Gesellsch. 1904). In diesen Kristallen befinden sich nämlich die farbenden Ultramikronen überwiegend orientiert in Reihen von ausgesprochener geometrischer Regelmäßigkeit, ein Hinweis auf eine entsprechende physikalische Diskontinuität (Spaltebenen?) auch des Kristallinnern.

[2]) C. C. Barkla, Phil. Mag. (Trans.) 22, 396 (1911); nn. G. H. Martyn, Nature 1912, S. 435; G. Bragg, ibid. 1912, Dez. usw.

Teil der Röntgenstrahlen (der sog. „homogene“ Anteil) geht hindurch durch den Korper; ein anderer (der sog. „heterogene“) wird jedoch seitlich zerstreut („scattered“) — ganz analog einem normalen Tyndallversuch mit den gröberen Schwingungen des Lichtes. Besonders bemerkenswert ist nun aber, daß sich diese zerstreuten oder sekundaren Rontgenstrahlen ebenfalls als „polarisiert“ erweisen, was bekanntlich charakteristisch ist für das Tyndallicht. In ganz analoger Weise variiert die Vollständigkeit oder der Grad der Polarisation mit dem Einfalls- resp. Blickwinkel; in beiden Fällen ist die Vollständigkeit am größten bei senkrechter Betrachtung zur Einfallsrichtung usw.

Es liegt nun nahe, nicht nur die geordneten molekularen Diskontinuitaten, wie die Kristallgitter solche darstellen, in bezug auf ihre Beugungsfähigkeit für Röntgenstrahlen zu untersuchen (wie dies M. Laue und seine Mitarbeiter getan haben), sondern dieselbe Methode auch zur Untersuchung der ungeordneten oder diffusen Strahlung zu benutzen, wie eine solche z. B. von homogenen Flüssigkeiten, molekularen Losungen usw. ausgeubt werden mußte. Man kann m. a. W. vermuten, daß durch die Anwendung der Rontgenstrahlen eine noch viel erheblichere Erweiterung des Gebietes der Trübungs- oder Strahlungserscheinungen disperser Systeme ermoglicht werden kann, als dies selbst durch Verwendung von ultraviolettem Lichte moglich wäre. Ein „Rontgen-Tyndall-Kegel“ wurde noch außerordentlich viel hohere Dispersitatsgebiete einer optischen Untersuchung zuganglich machen konnen als „ultravioletter Tyndallkegel“, normaler Tyndallkegel, Ultramikroskop und Mikroskop. Eine experimentelle Inangriffnahme dieser Frage wäre von erheblichem Interesse.

Zusatz bei der Korrektur.

In neuester Zeit (ca. 8 Monate nach Niederschrift des vorigen Abschnittes) ist von W. Friedrich[1]), einem der ersten Mitarbeiter M. Laues, auch bei nicht kristallisierten (richtiger viel-

[1]) W. Friedrich, Physik. Zeitschr. 14, 317 (1913).

leicht: bei undeutlich kristallisierten) Körpern wie Wachs, Paraffin, Kanadabalsam, Meerschaum, Bernstein eine Beugungserscheinung bei Röntgenbestrahlung beobachtet worden. Flüssige Systeme[1]), z. B. die hier so besonders interessanten isodispersoiden Flüssigkeiten (assoziierte, polymerisierte Körper usw.), ferner molekulardisperse Lösungen sind anscheinend noch nicht untersucht worden. Auch W. Friedrich weist bereits darauf hin, daß die Beugung und Interferenz in diesen nicht oder kryptokristallinischen Stoffen eine ungeordnete ist im Gegensatz zu der geordneten in den Raumgittern der Kristalle. Besonders bemerkenswert ist dabei der Befund, daß (analog übrigens wie bei der Doppelbrechung) auch die Interferenzbilder z. B. von Wachs variieren durch einfache mechanische Vorbehandlung wie durch Druck[2]).

So überaus nahe nach diesen Versuchen von W Friedrich der Gedanke liegt, den Röntgenkegel auch zur Erweiterung des Gebietes der Tyndall-Heterogenität speziell in flüssigen und gasförmigen Dispersoiden anzuwenden, so ist diese Schlußfolgerung doch noch nicht in dieser Arbeit gezogen worden, und zwar vermutlich wegen der ganz andern Art der Versuchsordnung der Röntgen-Versuche, verglichen mit der Anordnung des Tyndallversuches W Friedrich schreibt: „Wir haben ein Analogon zu der aus der Optik bekannten Erscheinung, daß Licht durch ein trübes Medium zerstreut wird, und daß, falls die die Trübung verursachenden Partikel nicht zu klein sind, rund um die Einfallsrichtung Intensitätshäufungen auftreten[3]).“ Er vergleicht die in resp. entgegengesetzt zu der Richtung der einfallenden Strahlen erhaltenen Bilder mit den Erscheinungen der Beugungsringe, Corona usw, wie sie etwa eine mit Lykopodiumsamen bestreute Glasplatte zeigt, falls man durch sie hindurch in gleicher resp. entgegengesetzter Richtung zum beleuchtenden Lichtstrahl blickt Die Beugung des Lichtes zeigt sich dann bekanntlich in Beugungsringen von periodisch variierender Intensität und in einer allgemeinen

---

[1]) Außer Paraffinöl (W. Friedrich).

[2]) Beim Wachs handelt es sich vermutlich um Deformation der plastischen Kristalle der das Wachs zusammensetzenden Fettsäurerester usw.

[3]) Von mir gesperrt. Wo. O.

Verbreiterung des Lichtkegelquerschnittes an dem beugenden System. Im Gegensatz hierzu gelangen beim Tyndallversuch die senkrecht zur Bestrahlungsrichtung abgebeugten Strahlen des ganzen Bestrahlungskegels zur Beobachtung. Die Beobachtung und ev. auch die photographische Feststellung des Beugungseffektes erfolgt lateral beim Tyndallversuch, ein Umstand, der ermöglicht, daß eine erheblich größere Menge abgebeugter Strahlen zur Analyse gelangen kann, und der somit der Tyndall-Methode vermutlich eine wesentlich größere Empfindlichkeit verleiht. Für die Untersuchung geordneter Diskontinuitäten wie die der Kristalle, dem Ausgangs- und Mittelpunkt der Arbeiten von M. Laue und seinen Mitarbeitern, kommt die seitliche oder Tyndall-Anordnung vielleicht weniger in Betracht, obschon auch hier ein Vergleich der Interferenzbilder von großem Interesse wäre, die ein Kristall in den zwei senkrecht aufeinanderstehenden Bestrahlungsrichtungen — senkrecht und parallel — gleichzeitig liefern würde. Der Konzentrierung des Hauptinteresses der Forscher auf den Nachweis geordneter Strukturen mit Hilfe der Laueschen Methode ist jedenfalls auch zuzuschreiben, daß bisher weder eine Analyse dieser Erscheinungen an Kristallen bei lateraler Versuchsanordnung noch ein Hinweis darauf erfolgt ist, daß bei Benutzung letzterer die Erscheinungen der Röntgenstrahlenbeugung eine Erweiterung des Gebietes der Tyndall-Trübung darstellen, und daß diese modifizierte Methode von dem allergrößten Interesse für das Studium der Trübung höchst disperser, auch nicht kristallisierter Systeme werden könnte

Drittes Kapitel.

Optische Heterogenität kolloider Systeme; Fortsetzung.

§ 7. Allgemeines über Ultramikroskopie.

1. Allgemeines über Beugung und Interferenz des Lichtes an dispersen optischen Oberflächen[1]). Schon oben wurde daran erinnert, daß in einem Tyndallkegel Stäubchen makroskopisch sichtbar werden, die dem unbewaffneten Auge bei allseitiger diffuser Beleuchtung nicht wahrnehmbar sind. Genauer gesprochen erhalten wir allerdings nicht ein normales Bild der Teilchen, sondern es werden vielmehr, falls wir etwas größere Teilchen zunächst in Betracht ziehen, nur ihre Umrisse oder ihre Ränder durch die einseitige Belichtung zum Aufleuchten gebracht. Das Bild dieser Ränder ist nicht scharf, sondern ein Teil des Lichtes wird auch in die Richtung des geometrischen Lichtschattens hineingestrahlt, er geht also „um die Ecke". Bei Betrachtung entgegengesetzt oder seitlich zur Lichtrichtung erscheint bei größern kugel- oder scheibenförmigen, durchsichtigen oder undurchsichtigen Teilchen ein leuchtender Ring, allgemein eine leuchtende Kurve oder ein ganzes System solcher von der Gestalt des größten Querschnittes des Teilchens senkrecht zur Lichtrichtung. Diese Kurven oder Streifen sind nichts anderes als die hellen, bei gemischtem Licht auch farbigen Säume, welche Gegenstände haben, die man z. B. bei Sonnenuntergang „gegen" die Sonne betrachtet, und die etwa in der Plakatkunst ebenfalls zum Zwecke größerer Deutlichkeit oder Auffälligkeit der abgebil-

---

1) Vgl. hierzu auch die allgemeinen Ausführungen über Beugungstrübung S. 18ff. und 79ff.

deten Gegenstände bildlich dargestellt werden. Bei kleineren Teilchen und größeren Lichtintensitäten verbreitern sich diese Saume in der Regel, so daß die Lichtkurven sich ausfüllen, und das ganze Teilchen sowohl bei seitlicher wie bei der Lichtrichtung entgegengesetzter Betrachtung aufleuchtet, mit andern Worten nach jeder Richtung des Raumes Strahlen aussendet oder selbstleuchtend wird.

Noch besser werden diese Erscheinungen sichtbar, wenn die betreffenden Teilchen von vornherein oder physisch selbstleuchtend sind, und außerdem sich auf einem dunkeln Hintergrunde (Dunkelfeld) befinden. Das schönste Beispiel hierfur bieten die selbstleuchtenden Sterne am Nachthimmel[1]). Viele von ihnen sind so klein resp so weit entfernt, daß auch das größte Teleskop sie nur als einen undifferenzierten Lichtfleck erkennen laßt, mit andern Worten, daß auch die stärkste Vergrößerung kein wirkliches, geometrisches Bild von ihnen erzeugen und etwa über ihre Gestalt usw. Auskunft geben konnte. Die Wichtigkeit des dunklen Hintergrundes zeigt nicht nur die Unsichtbarkeit der meisten Sterne bei Tage, sondern auch der vielfache Gebrauch von „Blenden“ aller Art in der Astronomie, die u. a. dem Zweck dienen, das von andern Sternen ausgesandte, das Gesichtsfeld diffus erhellende Licht auszuschalten. Schließlich ergibt die Astronomie noch eine gute Illustration zu einer dritten Grundbedingung fur die individuelle Sichtbarkeit solcher leuchtender Gebilde: Die strahlenden Teilchen resp ihre Lichtflecke durfen nicht zu eng nebeneinander liegen, da sich in diesem Fall die Strahlungsflecke ubereinander legen und zu einem großeren diffusen Lichtfleck verschmelzen. So kennt die Astronomie Nebelflecke, die zweifellos physisch aus getrennten Himmelskorpern bestehen, optisch sich dagegen nicht mehr auflosen lassen, ganz dasselbe Phanomen stellt ein undifferenzierter „echter“ Tyndallkegel bei makroskopischer Betrachtung dar.

Bekanntlich werden diese Erscheinungen durch die Beugung und Interferenz des Lichtes an optischen Oberflachen zustande gebracht, d. h. einerseits durch die Ablenkung des Lichtes von seiner geradlinigen Fortpflanzungsrichtung (Beu-

---

[1]) Siehe A Cotton und H Mouton, Les ultramicroscopes (Paris 1906), 35.

gung), andrerseits durch die Verstärkung oder Schwächung, welche Lichtwellen je nach ihrer Schwingungsphase aufeinander ausüben können (Interferenz). Auf die spezielleren optischen Erscheinungen der Beugungsbilder (Zahl, Breite, Abstand usw. der Ringe oder Beugungsstreifen), Phänomene, die das Resultat der Interferenz der gebeugten Lichtwellen darstellen, wird weiter unten (S. 150 ff.) eingegangen werden.

Von den weiteren zahlreichen Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten des für die Dispersoidchemie außerordentlich wichtigen Gebietes der Beugungserscheinungen seien hier in Ergänzung zu den schon auf S. 18 ff. gemachten Ausführungen nur folgende Punkte in Erinnerung gebracht.

Beugung findet statt an optischen Oberflächen, d. h. an Teilchen, die entweder undurchsichtig sind oder einen andern Brechungsindex als das umgebende Medium besitzen. Die Intensität des unter sonst gleichen Umständen abgebeugten Lichtes hängt in sehr komplizierter Weise ab von den „Materialkonstanten" der abbeugenden Oberflächen[1]), so daß Teilchen oder Kanten verschiedener Substanz auch bei gleichen Dimensionen usw. sehr verschiedene Beugungserscheinungen geben können. Auch eine einfachere allgemeinere Beziehung zwischen Brechungs- und Reflexionskoeffizienten und dem Betrag des abgebeugten Lichtes ist nicht bekannt[2]). Im allgemeinen nimmt man an, daß nur bei vorhandenem Brechungsunterschied Beugung auftreten kann[3]). und daß die Beugung gleichsinnig mit dem Brechungsunterschied zunimmt[4]). Besonders interessant und wichtig erscheint die Tatsache, daß es nach dem Fraunhofer-Babinetschen Theorem[5]) gleichgültig ist, ob der Bre-

[1]) Siehe z B O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik, II, S 838, F. Pockels in Winkelmanns Handb d Physik VI, 2, S 1111 usw.

[2]) Siehe für Metalldispersoide weiter unten, sowie G Mie, Ann. d. Physik 25, 377 (1908)

[3]) F Pockels, l. c S. 1032, Lord Rayleigh nimmt in seiner Theorie der Beugungstrübung (siehe oben S 79) einen nur kleinen, aber immerhin noch von Null verschiedenen Unterschied der Brechungsindices an.

[4]) Siehe A. Cotton u. H. Moutons Les ultramicroscopes, Paris 1906, S. 37; ferner G. Gouy, Ann. Chim. et Phys. (6) 8, 145 (1886). Auch E Abbe sagt: „Bei ganz minimalen Differenzen des Brechungsvermögens — — ist solche Lichtausbreitung durch Beugung allerdings nicht sichtbar." (Ges. Abhandl. Jena 1904, S. 280).

[5]) Siehe F. Pockels, l. c. S. 1069, 1113.

chungsunterschied usw. positiv oder negativ ist, insofern als ein kleiner Schirm dieselbe Beugungserscheinung gibt wie eine ihm gleichgestaltete Öffnung in einem unbegrenzten Schirm (siehe hierzu weiter unten S. 164). Ein optisch dichteres Teilchen in einem optisch dünneren Dispersionsmittel muß also dieselbe Beugungserscheinung ergeben wie ein System von inverser Struktur z. B. von einem gleichgroßen Dispersionsmittelteilchen eingebettet in einem Medium von der optischen Beschaffenheit der im ersten Beispiel dispersen Phase.

Im allgemeinen sind diese Beugungsringe oder -streifen schmal, so daß es sehr intensiver Belichtung oder aber einer Vergroßerungsvorrichtung bedarf, um sie genauer und in ihren Einzelheiten beobachten zu konnen. Man pflegt dementsprechend auch eine große Gruppe von Beugungsphänomenen die Fresnelschen oder mikroskopischen Beugungserscheinungen zu nennen, im Gegensatz zu den Fraunhoferschen oder teleskopischen Beugungsphanomenen. Letztere nimmt man wahr, wenn man die beugenden Offnungen, z. B. ein feines optisches Gitter, direkt vor das Objektiv des Fernrohrs bringt, und nach einer sehr entfernten Lichtquelle, z B. einem Sterne sieht, oder aber die zur Abbeugung kommenden Strahlen durch eine Linse parallel gerichtet durch das Beugungsgitter fallen laßt. Weitere Einzelheiten uber diese zwei Klassen von Beugungserscheinungen siehe die zit. Lehrbucher.

2. Mikroskopie und Ultramikroskopie. Die elementare Theorie der optischen, speziell mikroskopischen Abbildung beruht auf dem Prinzip der geometrischen Strahlenbegrenzung. Je nach der Farbe oder dem Brechungskoeffizienten des Objektes entsteht im Mikroskop ein geometrisch ähnliches farbiges, helles oder dunkles Bild. Bekanntlich ist diese rein geometrische Abbildungslehre nur bei sehr großen Objekten und schwachen Vergroßerungen anwendbar, da wegen der wellenformigen Fortpflanzung des Lichtes Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Strahlen, mit andern Worten Beugungserscheinungen auftreten mussen. Den wundervollen Gedanken, diese bisher als nebensächlich resp nur als störend angesehenen Beugungsphänomene zum Mittelpunkt umgekehrt der ganzen Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung zu machen, mit andern Worten das normale geometrische Bild als einen Spezial-

fall seiner unendlich verschiedenen Beugungsbilder zu betrachten, hat E. Abbe[1]) gehabt.

Es ergibt sich das normale, geometrisch ähnliche mikroskopische Bild ebenfalls als Beugungsbild, das von den vielen möglichen andern Beugungsbildern nur dadurch abweicht, daß es einem besondern Fall der Interferenz der abgebeugten Strahlen entspricht, nämlich dem sog. ersten Intensitätsmaximum des bei der Beugung periodisch schwächer und stärker werdenden Lichtes. Nur in diesem — aber gerade auch in diesem Falle ist die Abbildung nicht selbstleuchtender Objekte eine „punktgemäße", d. h. streng geometrische. Zum Eintreten dieses Falles von Interferenz ist es notwendig, daß alle vom Objekt abgebeugten Strahlen zur Interferenz gelangen; dies geschieht bei geeigneter Höhe der Einstellung usw. (Näheres siehe die zit. Literatur.)

Es gibt nun indessen eine Minimalgrenze des Abstandes zweier nicht selbst leuchtender Objektpunkte (oder auch des Durchmessers eines einzelnen kleinen Objektes), bei dem auch unter den günstigsten apparativen Bedingungen ein derartig geometrisch ähnliches Beugungsbild nicht mehr zustande kommt. Das Resultat von Beugung und Interferenz ist bei derartig kleinen optischen Diskontinuitäten nur ein diffuser Lichtfleck, der vielleicht noch Helligkeits- und Farbenunterschiede aufweisen kann, in keiner Weise aber mehr ein geometrisch ähnliches Bild des Objektes darstellt. Die der physischen Abgrenzung entsprechende Form verschwindet kleine kreisrunde, dreieckige, quadratische, rechteckige Teilchen ergeben mit zunehmender Kleinheit einander immer ähnlichere Bilder, bis schließlich überhaupt kein geometrischer Unterschied zwischen ihnen besteht (E. Abbe). Es tritt der im vorigen Abschnitt beschriebene Fall kleiner Teilchen ein, bei denen die Beugungsränder zu einem kontinuierlichen, nach allen Seiten strahlenden Lichtfleck zusammenschmelzen. Diese als „mikroskopische Sichtbarkeitsgrenze" bezeichneten Dimensionen sind auf verschiedene Weise von H. Helmholtz[2]), Lord

---

[1]) E. Abbe, Archiv f. mikr Anat. 1874, Aprilheft; Ges. Abhandl. Jena 1904. Siehe auch O. Lummer in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, 1, S. 261ff., 442ff. usw.

[2]) H. Helmholtz Ber. Akad. d. Wiss. Berlin. 1873; Poggendorfs Ann. Jubelband (187), S. 5574.

Rayleigh[1]) und E. Abbe (l. c.) berechnet worden, mit dem übereinstimmenden Resultat, daß bei optischen Diskontinuitaten von weniger als einer halben Wellenlänge des zur Beleuchtung dienenden Lichts keine geometrisch ähnlichen Bilder mehr erzeugt werden können. Da die Wellenlänge des noch sichtbaren violetten Lichtes etwa 0.4 μ beträgt, so besitzt das kleinste mit dem Mikroskop bei subjektiver Betrachtung noch sichtbare Objekt einen Durchmesser von ca. 0.2 μ. Auf photographischem Wege konnen noch kleinere Objekte abgebildet werden bei Verwendung des ultravioletten Lichts (P. P. von Weimarn)[2]). So ist von A. Kohler[3]) ultraviolettes Licht von der Wellenlänge 0.275 μ verwandt und die mikroskopische Abbildungsgrenze damit auf ca. 0.15 μ hinausgeschoben worden.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich, wenn wir auf eine geometrisch ähnliche Abbildung eines Objektes verzichten und nur die Tatsache einer optischen Diskontinuitat nachweisen wollen. Wie bei der Besprechung des Tyndallphänomens im vorangehenden Abschnitte erörtert wurde, zeigen nicht nur disperse Systeme von viel kleineren Dimensionen als die der Lichtwellenlängen Beugungserscheinungen, sondern es ist theoretisch kaum eine untere Grenzdimension nachweisbar, bei welcher Storungen der geradlinigen und gleichmaßigen Ausbreitung des Lichtes nicht mehr angenommen werden könnten. Desgleichen wurde auch schon erwähnt, daß die praktische Grenze durch die außerordentlich rapide Abnahme der Intensitat des Beugungslichts mit steigendem Dispersitatsgrade, sowie durch die Begrenztheit der Intensitat der uns zur Verfugung stehenden Lichtquellen gegeben wird

Die in Abschnitt 1 dieses Paragraphen kurz erorterten allgemeinen Bedingungen fur das Auftreten von Beugungserscheinungen gestatten nun die gunstigsten Voraussetzungen anzugeben, unter denen wir auf Grund der Beugungsphanomene einzelne Teilchen von viel hoherem Dispersitatsgrade nachweisen konnen, als dies eine geometrische Abbildung im Mikroskop gestattet. Zunächst müssen die Objekte möglichst intensiv belichtet werden, um so intensiver, je kleiner sie

[1]) Lord Rayleigh: Philos. Mag 42, 467 (1896); Journ. Roy. Microsc. Soc. 1903, S. 447.

[2]) P. P von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 175 (1907).

[3]) A. Kohler, Physikal. Zeitschr. 5, 666 (1904).

sind. Bei den in Frage kommenden Dimensionen unter Lichtwellenlänge entsteht ein nach allen Seiten strahlender Beugungsfleck; die Teilchen werden mit andern Worten selbstleuchtend. In der Tat pflegt man auch den Nachweis höherer optischer Diskontinuitäten unter Verzicht geometrisch ähnlicher Abbildung einzureihen unter die Erscheinungen der Abbildung selbstleuchtender Objekte, im Gegensatz zu den normalen mikroskopischen Bildern nicht selbstleuchtender resp. nur durch Strahlenbegrenzung wirkender Objekte. Da nun mit Ausnahme fluoreszierender (vielleicht auch phosphoreszierender, siehe das letzte Kapitel dieses Buches), sowie radioaktiver[1]) Teilchen disperse Systeme in der Regel nicht selbstleuchtend sind[2]), so müssen sie durch einseitige intensive Beleuchtung zum Selbstleuchten gebracht werden, wie dies z. B. beim Tyndallversuch geschieht. Im engsten Zusammenhang mit dieser Versuchsbedingung steht das Abblenden alles fremden, nicht von den Teilchen selbst ausgestrahlten Lichts bei der Beobachtung. Es muß mit andern Worten für ein möglichst vollkommenes Dunkelfeld gesorgt werden. Sodann dürfen die Teilchen nicht zu dicht nebeneinander gelagert sein, da sonst die Beugungsscheibchen einander überschneiden und überdecken und das Resultat ein diffuser undifferenzierbarer Lichtfleck sein würde, entsprechend dem makroskopischen „echten" Tyndallkegel. Schließlich erscheint es einleuchtend, daß analog den Fresnelschen Beugungserscheinungen eine mikroskopische Betrachtung die Grenze der Differenzierbarkeit erheblich hinausschieben wird, wennschon für die optimale Vergrößerung dieser Beugungsflecken natürlich ganz andere Gesetze gelten werden wie für die geometrische mikroskopische Abbildung.

Daß es sich hier nicht nur um theoretische Folgerungen, sondern um experimentell begründete Schlüsse handelt, geht

---

[1]) Bekanntlich kann man z. B. beim sogenannten Spinthariskop von Crookes schon bei mässigen Vergrößerungen die „Scintillationen" der elektrisch geladenen Teilchen erkennen, und von The Svedberg (Zeitschr. f. physikal. Chem. 1912) ist dies Verfahren direkt zur Messung der Brownschen Bewegung in Lösungen radioaktiver Salze benutzt worden.

[2]) Eine schöne Ausnahme bildet das Himmelsdispersoid der selbstleuchtenden Sterne.

aus den Arbeiten von H. Fizeau[1]), H. Ambronn[2]) und G. Gouy[3]) hervor. Es gelang diesen Forschern Spalten, Kanten, Ritzen usw. auf Grund der beschriebenen Versuchsbedingungen optisch nachzuweisen, deren Durchmesser auf weniger als 0.1 μ geschatzt wurde, mit andern Worten wesentlich kleiner war als die halbe Lichtwellenlänge. Es handelte sich also um Gebilde, bei denen in einer Dimension die physische und speziell optische Diskontinuität Lichtwellenlänge unterschritten hatte. Es ist kein Grund ersichtlich, warum diese Versuche nicht auch bei Objekten zu einem analogen Erfolg führen sollten, bei denen zwei Dimensionen (kleine Flächenstücke) oder endlich drei Dimensionen (kleine korperliche Teilchen oder Volumina) kleiner als die Lichtwellenlänge sind. In der Tat ist von H. Molisch[4]) gezeigt worden, daß man durch Anwendung des „Sonnenstäubchenphänomens“, d. h. seitlicher Beleuchtung mit dem bloßen Auge Erscheinungen wie die der Brownschen Bewegung in flüssigen und gasformigen Dispersoiden wahrnehmen kann, Phanomene, die erst bei Teilchengrößen von ca. 3—5 μ auftreten.

Man nennt die Verfahren zur mikroskopischen Sichtbarmachung von Teilchen unterhalb der Dimensionen der Lichtwellenlange auf Grund der geschilderten Beugungsphänomene Ultramikroskopie, nach dem Vorgange von H. Siedentopf und R Zsigmondy (1903) Die Ultramikroskopie dient also zur Sichtbarmachung der individuellen Beugungsscheibchen hoch disperser Teilchen und spielt in der heutigen Kolloidchemie eine wichtige und vielseitige Rolle. Allerdings hat ihre Erfindung nicht, wie vielfach zu lesen ist, den optischen Beweis für die Heterogenitat vieler kolloider Systeme erbracht Dieser ist vielmehr schon durch die Untersuchung des Tyndallphanomens in einwandfreier Weise geliefert worden, und das Verdienst, dieses viel diskutierte Problem der Kolloidchemie aufgeklart zu haben, gebuhrt altern Forschern. Auf der

---

[1]) H. Fizeau, Poggendorfs Ann. d. Phys 116, 458 (1852)

[2]) H. Ambronn, Wiedem Ann d Phys 48, 217 (1893).

[3]) G. Gouy, Ann. Chim et Phys. 8, 187 (1886), Compt. rend. 124, 1146 (1897)

[4]) H. Molisch, Koll. Zeitschr. 2, Suppl I, 9 (1907); Zeitschr. f. wiss Mikr. 23, 97 (107); Sitzungsber Ak. d. Wiss Wien, 116, Abt 1, Marz 1907.

andern Seite aber hat die Ultramikroskopie nicht nur durch die direkte Sichtbarmachung kolloider Teilchen einen außerordentlich großen psychologischen Effekt hervorgerufen, sondern sie hat z. B. durch die mit ihrer Hilfe möglich gewordenen Schätzungen des Dispersitätsgrades hochdisperser Systeme der Wissenschaft ein derartig fruchtbares methodisches Prinzip an die Hand gegeben, daß sie einen der wichtigsten Fortschritte in der neueren Kolloidchemie darstellt.

3. Ultramikroskopische Nomenklatur.

Nach dem Vorgang von H. Siedentopf und R. Zsigmondy[1]) nennt man Teilchen oder Dimensionen, die unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen, mit andern Worten kleiner als etwa 0.2 μ sind, Submikronen oder submikroskopische Dimensionen. Das nun folgende hoher disperse Gebiet, in welchem die kolloiden Dimensionen sich befinden, heißt das ultramikroskopische Gebiet, die Teilchen Ultramikronen. Es erstreckt sich bis zu einer Teilchengröße von ca 5 μμ, der heutigen praktischen Grenze ultramikroskopischer Differenzierung. Teilchen oder optische Diskontinuitäten, welche noch kleinere Dimensionen besitzen, die bei seitlicher Belichtung immer noch eine deutliche Strahlung (Tyndallphänomen) ergeben, unter dem Mikroskop dagegen nicht in einzelne Lichtbilder mehr aufgelöst werden können, nennt man Amikronen oder amikroskopisch

So weit aus den Veröffentlichungen der genannten Forscher entnommen werden kann, ist der Begriff der „Amikronen" resp. der „Amikroskopischen" auf alle nicht mehr individuell differenzierbare optische Diskontinuitäten angewandt worden. Es ergibt sich hierbei die Schwierigkeit, daß auch bei hoherer Konzentration, d. h zu dichter Lagerung ultramikroskopischer Teilchen, eine individuelle Sichtbarmachung der Teilchen unter Umständen nicht mehr möglich ist, einfach aus dem Grunde, weil die einzelnen Beugungsscheibchen durch Übereinanderlagerung einen größeren kontinuierlichen Lichtfleck

---

[1]) Siehe H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik 10, 1 (1903); H. Siedentopf, Berl. klin. Wochenschr. 1904, Nr. 32; R. Zsigmondy, Z. Erkenntn. d. Koll (Jena 1905), 87.

bilden, obwohl die Teilchen durchaus nicht kleiner als 5 μμ sind. Es ist in diesem Sinne eine „Konzentrationsamikroskopie“ wohl zu unterscheiden von der ursprünglich gemeinten körperlichen „Dimensionsamikroskopie“. Sodann ist auch der Fall nicht nur denkbar, sondern vermutlich häufig verwirklicht, in dem die Größe des optischen Unterschiedes zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, z. B. also der Brechungsunterschied zu klein ist, um zu merklichen Beugungsphänomenen Anlaß zu geben, obschon die betreffenden Teilchen raumlich keineswegs amikroskopische Dimensionen haben. Man denke z. B. an Glaspulver in einem Medium von genau gleichem Brechungsindex oder noch besser an kritische Flussigkeitsgemische, in denen die beiden flussigen Phasen bei bestimmter Temperatur physisch und optisch in jeder Beziehung identisch werden. Die vorhandene optische Diskontinuitat ermoglicht vielleicht noch ein diffuses Aufleuchten des ganzen vom Licht getroffenen Dispersoids, nicht jedoch die Entstehung einigermaßen scharfumgrenzter Beugungsflecke oder -ringe[1]). Man muß in diesem Falle also unterscheiden zwischen einer nur „optischen Amikroskopie“ und der schon oben genannten korperlichen oder Dimensionsamikroskopie. Experimentell ist diese Unterscheidung in manchen Fallen zu verwirklichen durch Anwendung der elementaren Schatzungsmethoden des Dispersitatsgrades, z B durch Filtrieren, Zentrifugieren, Dialysieren usw

Es ergibt sich hieraus die wichtige Schlußfolgerung, daß speziell die ultramikroskopische Definition der Amikroskopie mit Vorsicht angewandt werden muß, oder daß man bei Vorhandensein eines mikroskopisch nicht auflosbaren Ultrabildes nicht ohne weiteres aus der optischen Amikroskopie auf eine physische oder Dimensionsamikroskopie schließen kann Es wird diese Vorsicht, wie sie sich aus der Literatur ergibt, keineswegs stets angewendet Insbesondere vermag das Ultramikroskop bei hochkonzentrierten und bei stark solvatisierten Dispersoiden, bei denen aus einleuchtenden Grunden der optische Sprung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel relativ klein sein wird[2]), nicht ohne gleichzeitige Anwendung

[1]) Uber eine theoretische Erweiterungsmoglichkeit der Ultramikroskopie auch fur diese Falle siehe w. u S. 202

[2]) Bei der plausibelen Annahme, gemäß welcher die Eigen-

anderer Schätzungsmethoden Auskunft über den dimensionellen oder „körperlichen“ Dispersitätsgrad zu geben.

Endlich existieren noch die Fälle hochdisperser Systeme, bei denen experimentell nicht einmal ein diffuser mikroskopisch unauflösbarer Tyndallkegel zur Beobachtung gelangt, zum wenigsten nicht bei der Intensität der uns heute zur Verfügung stehenden Lichtquellen. Ein besonderer Name für derartige Teilchen besteht nicht; die betreffenden Dispersoide bezeichnet man nach J. Tyndall als „optisch leer“.

§ 8. Ultramikroskopische Apparate.

1. Ultramikroskopie nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy; Spalt- oder Tyndall-Ultramikroskop.

Der erste Forscher, der bei einem Tyndallversuch eine Vergrößerungsvorrichtung, eine Lupe, gebrauchte, war W. Spring[1]). Bei seinen oben besprochenen Untersuchungen über die Herstellung von optisch leerem Wasser, untersuchte er auch gewöhnliches staubérfülltes Trinkwasser und fand, daß ein hineingeschickter Lichtkegel aus kleinen glänzenden Punkten bestand, „deren Bewegung man konstatieren konnte, wenn man sie mit einer Lupe betrachtete; sie ähnelten dann in allen Farben irisierenden Plättchen.“ Es handelte sich indessen um Teilchen, die vielleicht auch mikroskopisch noch sichtbar gewesen waren und durch die seitliche Beleuchtung nur deutlicher wurden, analog z. B. den Stärkesuspensionen, die schon G. Quincke[2]) im Jahre 1861 bei seinen elektrophoretischen Untersuchungen mit seitlicher Beleuchtung unter dem Mikroskop betrachtete. Den glücklichen Gedanken, das Mikroskop auch zur Differenzierung des Tyndallkegels typischer Kolloide anzuwenden, hatte indessen erst R. Zsigmondy, der dann in Gemeinschaft mit H. Siedentopf, welcher die theoretische Ermittlung und

---

schaften der „Solvathülle“ kontinuierlich in die des ungebundenen Dispersionsmittels übergehen, erscheint als Hauptgrund einer Unstetigkeitsfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel die Brownsche Bewegung der ersteren, die durch andauerndes Losreißen der Solvatmolekel von denen des Dispersionsmittels der „Solvathülle“ erst ihre räumliche Begrenzung und Selbständigkeit gibt.

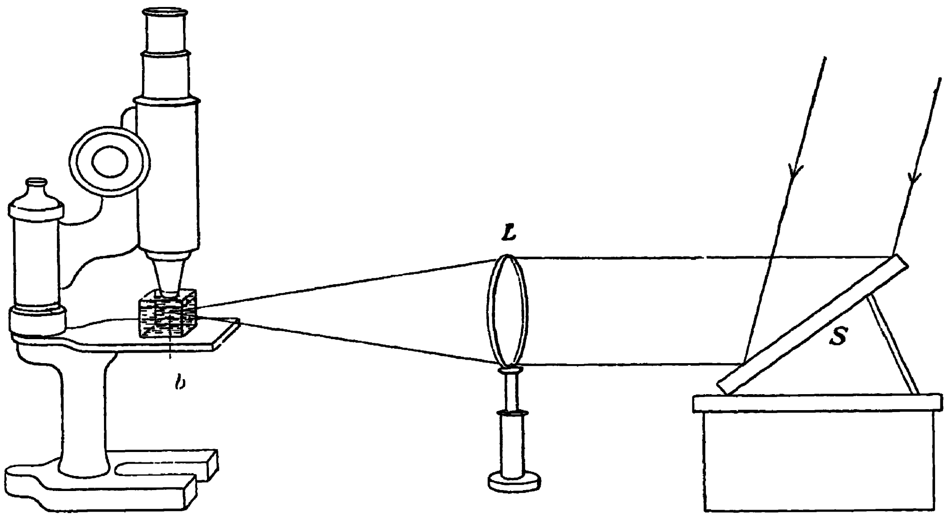
[1]) W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 164 (1899).

[2]) G. Quincke, Poggend. Ann. d. Physik 113, 568 (1861).

praktische Auskonstruktion der optimalen optischen Bedingungen für die Sichtbarmachung submikroskopischer Teilchen durchführte, das erste Spalt- oder Tyndall-Ultramikroskop baute[1]).

Das Prinzip dieser Methode wird sehr deutlich veranschaulicht durch die Versuchsanordnung, mit der R. Zsigmondy schon im Jahre 1900 Tyndallkegel mikroskopisch betrachtete, und die in Fig. 19 wiedergegeben ist[2]). Auf den Spiegel S

Fig. 19.



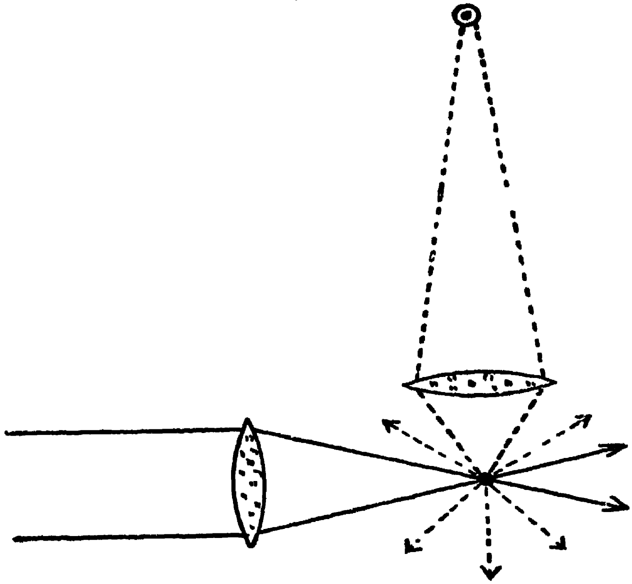
Erste ultramikroskopische Anordnung v R Zsigmondy

fallen Sonnenstrahlen, welche durch die Linse L in den Brennpunkt B kondensiert werden, der seinerseits in der kleinen Kuvette liegt, welche das flüssige Kolloid enthalt. Das Mikroskop wird mit schwacher Vergroßerung auf diesen am hellsten erleuchteten Teil des Dispersoids eingestellt und laßt nun bereits Teilchenbilder erkennen, die bei gewöhnlicher durchfallender Beleuchtung nicht sichtbar sind Charakteristisch fur

[1]) H Siedentopf und R. Zsigmondy, Drudes Ann. d Physik 10, 1 (1903).
[2]) Siehe R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide (Jena 1905), 79ff.

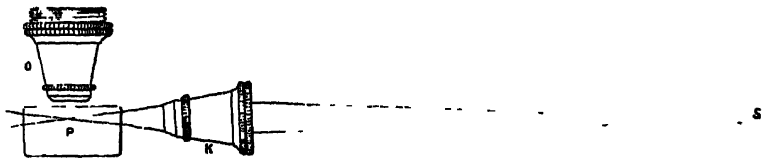
diese Anordnung ist also die senkrechte Stellung des zur Beleuchtung der Teilchen dienenden Lichtkegels zu dem bei der mikroskopischen Beobachtung in das Auge gelangenden von

Fig 20.



Beugung des Lichtes an einem ultramikroskopischen Teilchen bei orthogonaler Anordnung der Achsen der beleuchtenden (ausgezogenen) und abgebeugten (gestrichelten) Strahlen (nach Carl Zeiß, Jena)

Fig. 21

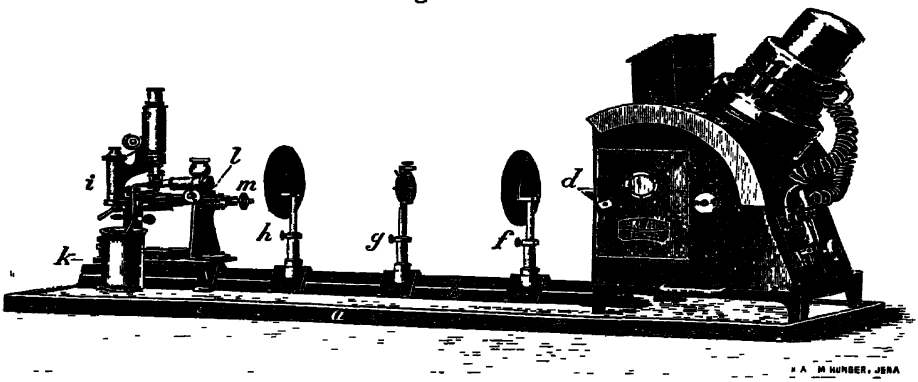


Schema für orthogonale ultramikroskopische Anordnung (nach A. Cotton und H Mouton).

den Teilchen abgebeugten Lichtes. Noch deutlicher geht diese Anordnung des Lichtes aus Fig. 20 (nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy) und aus Fig. 21 (nach A. Cotton und H. Mouton) hervor.

Die erste Anordnung von R. Zsigmondy hatte insbesondere die Unvollkommenheit, daß die abbeugenden Teilchen sich auf einem hellen oder nur unvollkommen dunklem Hintergrund befanden, so daß nur relativ große oder starkleuchtende Teilchen sichtbar wurden, analog der nur teilweisen Sichtbarkeit des Sternhimmels bei Dämmerung. In der Tat beruht ein sehr wesentlicher Teil der Konstruktionen von H. Siedentopf und anderer Optiker auf der Schaffung einer möglichst vollkommenen Dunkelfeldbeleuchtung, deren Wichtigkeit bereits oben (S. 126) erörtert wurde. Die end-

Fig. 22



Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in Flussigkeiten nach Siedentopf und Zsigmondy. („Spaltultramikroskop".)

gultige, heute von der Firma Carl Zeiß in Jena erhältliche Konstruktion des Spaltultramikroskopes ist nun die folgende[1]).

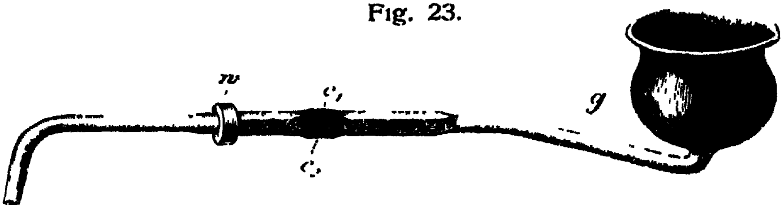
Fig. 22 zeigt die außere Aufstellung des Apparates. Rechts steht eine moglichst lichtstarke Bogenlampe[2]) mit einer Blende d, die den intensivsten begrenzten Lichtkegel herausläßt; f ist ein Projektionsobjektiv, welches den Lichtkegel kondensiert. Dieser kondensierte Lichtkegel geht dann durch den Prazisionsspaltkopf g, der aus dem Lichtkegel weiterhin ein schmales vierseitiges Prisma herausschneidet. Die

[1]) Vergleiche die Druckschrift „Mikro 229" von Carl Zeiß, Jena, 3 Ausgabe 1910 (gratis erhaltlich).

[2]) Uber die Anordnung bei Verwendung von Sonnenlicht vgl. die zit. Druckschrift.

Wichtigkeit dieses Apparatbestandteiles wird weiter unten bei der Besprechung der Schatzung der Teilchengröße auf ultramikroskopischem Wege dargetan werden. Es folgt sodann ein zweites Projektionsobjektiv h, das die Aufgabe hat, das Bild des Spaltes gerade in die Bildebene des Mikroskopobjektives K (siehe Fig. 20) zu entwerfen Dieses in p (Fig 25) als hellster und schmalster Punkt eines Tyndall-Doppelkegels erscheinende Bild fällt nun hinein in das zu untersuchende Dispersoid, das sich in einer Quarzkammer oder, wie das für die meisten Zwecke bequemer ist, in einer Kuvette befindet, an deren Konstruktion sich u. a. W. Biltz beteiligt hat. Ihre Gestalt geht aus Fig. 23, ihre Anordnung unter dem Mikroskop aus Fig. 24 hervor Durch das Quarzfenster c_2 dringt der Lichtkegel ein, durch das dem Mikroskopobjektiv zugekehrte Quarz-

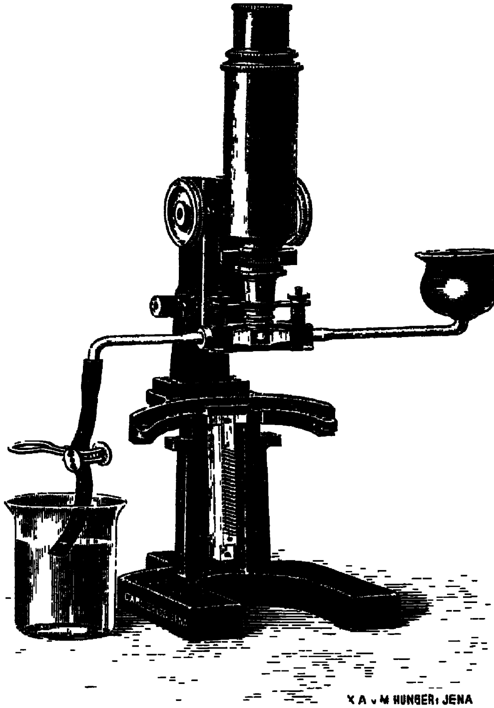
Fig. 23.



Ultraküvette mit Quarzfenstern für das Spaltultramikroskop

fenster c_1 wird beobachtet, die ubrigen Seiten der Kammer sind geschwarzt. Die Kuvette ermoglicht nicht nur die Betrachtung verschiedener Raumteile ein und derselben Flussigkeit, ferner ein schnelles Auswechseln verschiedener Flussigkeiten, sondern ermöglicht auch die Beobachtung von Zustandsanderungen z B von Koagulationsversuchen direkt unter dem Ultramikroskop Mit dem Mikroskopobjektiv wird das obere Quarzfenster durch Immersion verbunden, indem man einfach einen Tropfen destilliertes Wasser auf das obere Quarzfenster der herausgenommenen Kuvette aufbringt und die Küvette dann zuruck in ihren Halter schiebt. Als Okular wird schließlich ein Huygens Okular mit mikrometrischer Netzteilung verwandt, welcher die genaue Abgrenzung eines Teils des Tyndallkegels gestattet, wie dies aus Fig. 25 ersichtlich ist. — Weitere Einzelheiten mussen in den zitierten Druckschriften eingesehen werden. Allgemein sei noch bemerkt, daß das Arbeiten mit diesem Apparat natürlich am vorteilhaftesten im Dunkelzimmer geschieht;

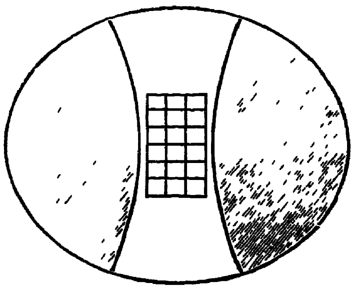
Fig. 24.



Spaltultramikroskop mit Kuvette nach H Siedentopf und R. Zsigmondy

immerhin lassen sich auch bei diffusem Tageslicht ultramikroskopische Untersuchungen anstellen, falls insbesondere die untern Teile des Mikroskops und die ihm benachbarten Apparate vor direktem Einfall des Tageslichts geschutzt werden (etwa durch einen Pappkasten, der durch eine kleine Offnung nur den schmalen Lichtkegel hereinlaßt, welcher von dem zweiten Kondensor h geliefert wird).

Fig 25



Netzteilung von Huygens-Okular 4 und Beleuchtungskegel im Gesichtsfelde des Spaltultramikroskops

Fur die ultramikroskopische Untersuchung fester Kolloide (Goldrubinglas, blaues Steinsalz usw) dient gleichfalls das Spalt-

ultramikroskop, insofern als statt der Küvette ein Stück des Präparates mit zwei polierten, aufeinander senkrecht stehenden Flächen unter das Mikroskop gelegt wird. Die beiden polierten Flächen entsprechen dann den beiden Quarzfenstern der Küvette, und es wird ganz analog wie bei Flüssigkeiten auf optischem Wege ein „Querschnitt" von wenigen μ Durchmesser erzeugt. Die Präparate werden dabei zur bessern Handhabung auf einen Objektträger gekittet; um nacheinander verschiedene Schichten des Präparates betrachten zu können, verwendet man zweckmäßig ein Mikroskopstativ mit in der Höhe verstellbarem Objekttisch. Wegen weiterer Details vgl. die zit. Druckschrift.

2. Weitere Ultramikroskope; Ultrakondensoren. Schon lange vor Erfindung des Spaltultramikroskopes war es den Mikroskopikern (z. B. J. B. Reade 1837, Th. Roß 1855, F. H. Wenham 1856 usw.[1]) bekannt, daß bei sogenannter Dunkelfeldbeleuchtung vielfach Einzelheiten mikroskopischer Präparate zu sehen waren, die der Beobachtung bei durchfallendem Lichte entgingen. Man erhält eine solche Dunkelfeldbeleuchtung in erster Annäherung, wenn man bei einem gewöhnlichen Mikroskop den beleuchtenden Spiegel abblendet, oder etwa einen schwarzen Fleck in die Mitte des Objekttisches unterhalb des Objektträgers bringt usw. Das Objekt selbst erscheint dann hell auf mehr oder weniger dunklem Hintergrund, und man erkennt feinere Einzelheiten auf demselben Wege, wie man z. B. feinere Trübungen in einem Reagensglas besser bei „auffallendem" Lichte, d. h. gegen einen dunklen Hintergrund erkennt als bei „durchfallendem" Lichte. Auch hier handelt es sich darum, daß die zur Belichtung des Präparates dienenden Strahlen nicht direkt in das Auge gelangen, sondern nur insoweit, als sie von dem Objekt reflektiert resp. abgebeugt werden. Bei den geschilderten einfachen Anordnungen sind es die seitlich resp. in zentripetaler Richtung zum Objekt gelangenden Strahlen, auf die in einem rechten Winkel durch das Mikroskop herabgesehen wird.

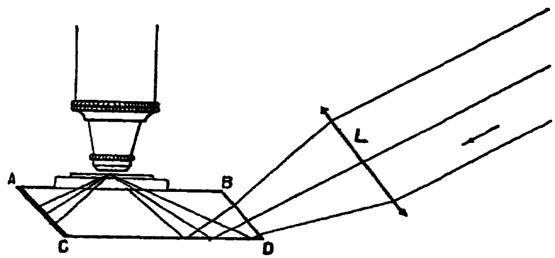
Die Entwicklung dieser Versuchsanordnung, die also schon die älteren Mikroskopiker z. B. die Diatomenforscher ohne ihr

[1]) Siehe H. Siedentopf, Z. Geschichte der Spiegelkondensoren, Z. f. wissensch. Mikrosk. 24, 382 (1908).

Wissen in das Gebiet des Ultramikroskopischen gefuhrt hatte, ist nun in neuerer Zeit insbesondere in zwei Richtungen erfolgt. Einmal handelte es sich um Konstruktion eines möglichst vollkommenen Dunkelfeldes, andrerseits um die Schaffung einer möglichst intensiven Beleuchtungsvorrichtung. Eine eingehendere Erorterung der großen Zahl solcher möglicher Konstruktionen würde bei weitem den Rahmen des Buches überschreiten. Im folgenden seien daher nur die Haupttypen derartiger „Kondensoren“ kurz beschrieben. Wegen Einzelheiten vgl. die unten angegebene Literatur[1]).

a. Ultramikroskop von A. Cotton und H. Mouton. Fast gleichzeitig mit dem Spaltultramikroskop von Siedentopf-Zsigmondy gaben A. Cotton und H. Mouton (l. c) folgende einfache Versuchsvorrichtung an A, B, C, D ist in Fig. 26 ein Parallelepiped aus Glas, auf welches von rechts

Fig. 26.



Strahlengang im Ultramikroskop von A Cotton und H. Mouton

[1]) Vergleiche insbesondere die Druckschriften der Firmen Carl Zeiß, Jena, C. Reichert, Wien, E. Leitz, Wetzlar; ferner H. Siedentopf, Journ Roy. Micr. Soc. London 1903, 573; Zeitschr f. wiss. Mikrosk. 24, 13, 104, 382 (1907); 25, 195, 273, 424 (1908), 26, 391 (1909), Verhandl. d D physik Ges 12, Nr. 1 (1910) usw., A Cotton und H. Mouton, Compt rend 136, 1657 (1903), Soc franç. de physique 1903, 54; Rev. gin des Scienc 14, 1184 (1903); Les ultramicroscopes etc Paris 1906 (zweite Aufl. und deutsche Übersetzung in Vorbereitung); O. Scarpa, Arch. di Fisiologia 2, 318, 325 (1904); O. Helmstädt, Z f. wiss. Mikrosk 24, 233 (1907); 25, 188 (1908); Koll.-Zeitschr. 1, 274 (1907); C. Reichert, Österr. Chem. Ztg. 10, 5 (1907); P. P. von Weimarn, Koll-Zeitschr. 2, 175 (1907); W. von Ignatowsky, Z. f. wiss. Mikrosk 22, 114 (1905); 25, 64, 438 (1908); 28, 51, 52 (1910); N Gaidukow, Verh d D Zool Ges. 1906, 250.

ein intensiver Lichtkegel fällt, der durch die Linse L kondensiert wird und den Glasblock in der gezeichneten Weise trifft. Infolge totaler Reflexion (bei geeignetem Winkel des Lichtstrahles) an der untern Glasfläche wird das Licht durch Objektträger und Objekte hindurchgespiegelt, durch Totalreflexion an der obern Seite des Deckglases wieder in schräger Richtung zurückgeworfen und endlich an der geschwärzten Seite AC des Prismas vernichtet. Eine „Immersion" mit Zedernöl findet statt zwischen Objektträger und Glasblock. Es ist leicht ersichtlich, daß bei dieser Anordnung keiner der beleuch-

Fig 27.

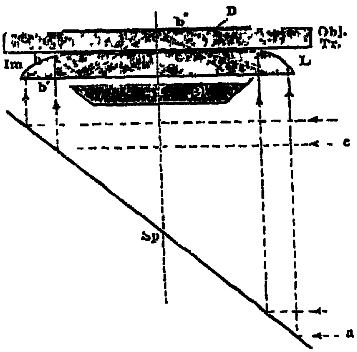
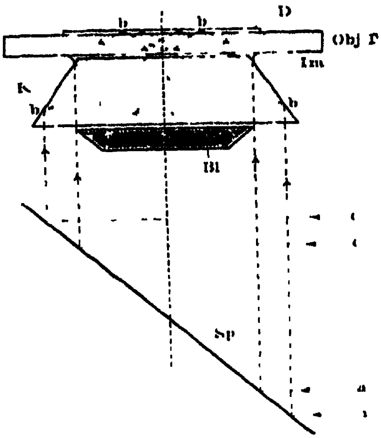


Fig 28.



Spiegelkondensoren nach O. Helmstädt (C Reichert, Wien)

tenden Strahlen direkt in das Mikroskop und in das Auge des Beobachters gelangt, sondern daß nur die von dem Objekt nach allen Seiten, darunter auch in das Mikroskop abgebeugten Strahlen sichtbar werden.

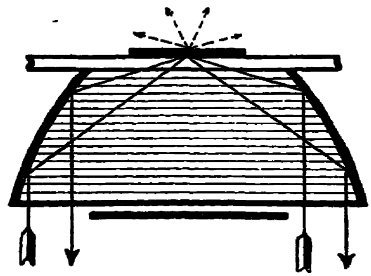
Ganz analoge ultramikroskopische Einrichtungen z. B. mit Hilfe eines rechtwinkligen Prismas an Stelle des hier benutzten Glasblocks sind von O Scarpa usw.[1]) angegeben worden. Auch diese Anordnung ist im Prinzip schon früher benutzt worden (siehe H. Siedentopf, l. c.).

b. Spiegelkondensoren von O. Helmstädt (Firma C. Reichert, Wien). Der Strahlengang wird in Fig. 27

[1]) Siehe O Scarpa, Pucciantı und Vigezzi, Arch. di Fisiologia 2, 318, 325 (1904).

und 28 veranschaulicht. Beim Kondensator Form A (Fig. 27) ist der Beleuchtungskörper L eine plankonvexe Linse, deren konvexe obere Seite planparallel zur Grundflache abgeschliffen ist. Der äußere ringförmige Teil der Linse ist versilbert Die erste seitliche Spiegelung des Lichtes findet hier also nicht durch totale Reflexion, sondern durch metallische Spiegelung statt. Sodann erst erfolgt totale Reflexion an der Oberfläche des Deckglases usw. Unterhalb dieses eigentlichen Kondensors liegt die Blende Bl, die also nur einen ringformigen Spalt fur den Eintritt des vom Spiegel Sp hineingesandten Lichtes ubrig laßt. Der Apparat wird an Stelle des gewöhnlichen Abbeschen Beleuchtungsapparates in den Objekttisch eingesetzt. Zur vollkommenen Ausnutzung der Lichtstarke des Kondensors sind bei Form A Objekttrager von ganz bestimmter Dicke (2 mm) notig, ferner Immersion (Zedernol) zwischen Kondensoroberfläche und unterer Seite des Objekttragers.

Fig. 29



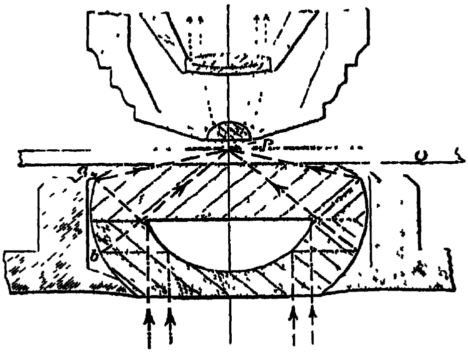
Paraboloidkondensor nach H Siedentopf (Carl Zeiß, Jena)

Um dem Ubelstand in der Verwendung genau gleich dicker Objekttrager abzuhelfen, ist Form B (Fig. 28) konstruiert worden. Der Beleuchtungskorper besteht aus einem Kegelstumpf K, dessen Winkel derartig gewahlt worden ist, daß eine Versilberung des Mantels nicht nötig wird, sondern daß das Licht sofort durch totale Reflexion die gewunschte seitliche Spiegelung erhält. Die Konzentration des Lichtes erfolgt bei dieser Form nicht in dem Maße wie bei der Form A, doch konnen dafur Objekttrager zwischen 1—2 5 mm Dicke mit gleichem Vorteil angewandt werden

c. Paraboloidkondensor von H Siedentopf (Firma Carl Zeiß, Jena). Der Strahlengang in dem Beleuchtungskorper wird in Fig. 29 veranschaulicht. Die Spiegelung erfolgt durch Reflexion an den äußern Flächen des plankonvexen Glaskorpers, dessen konvexe Krümmung ein genaues Rotations-Paraboloid darstellt. Der Brennpunkt der nach dieser Flache reflektierten Strahlen liegt in der Oberfläche des Objektivtragers Der untere schwarze Strich repräsentiert die Zentralblende,

die, nur um Erwärmung zu verhüten, mit Spiegelbelag versehen ist. Auch dieser Kondensor wird in den Objekttisch eingeschoben und mit Zedernöl mit dem Objektträger optisch verbunden. Bestimmte Dicken von Objektträger und Deckglas sind nicht erforderlich.

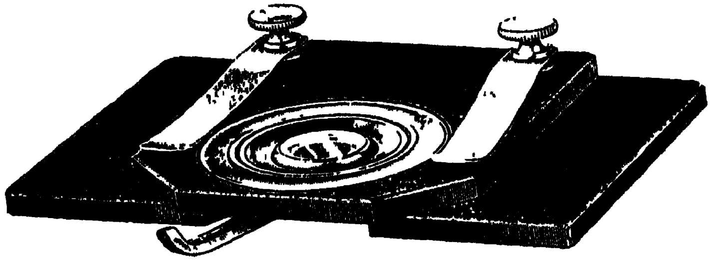
Fig. 30



Spiegelkondensor nach W. von Ignatowsky (E. Leitz, Wetzlar).

d. Spiegelkondensor von W. von Ignatowsky (E. Leitz, Wetzlar). Charakteristisch für diesen Kondensor ist das Vorhandensein zweier spiegelnder Flächen, einer innern und einer äußern. Fig. 30 zeigt die Zusammensetzung des Beleuchtungskörpers aus zwei Glasteilen (siehe die verschiedene Schraffierung der Figur), von denen der untere eine konkav-konvexe Form hat und an den obern plankonvexen Teil angekittet ist, so daß ein Hohlraum übrig bleibt. Die ebenfalls ringförmig um eine Zentralblende herum eintretenden

Fig 31



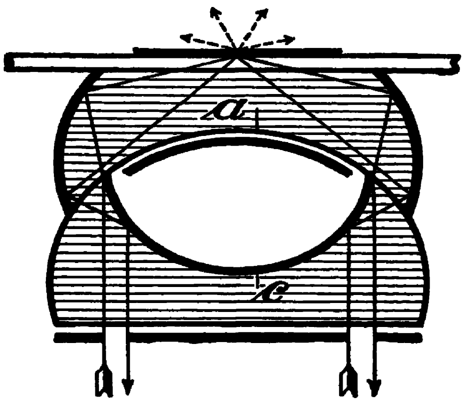
Plattenkondensor nach W. von Ignatowsky (E. Leitz, Wetzlar)

Lichtstrahlen werden zunächst an der Innenfläche des ersten Körpers reflektiert, zum zweiten Male an der Außenfläche des obern Körpers und gelangen dann erst zur endgültigen (dritten) totalen Reflexion am Deckglas. Dieser Kondensor kann ebenfalls in den Objekttisch eingesetzt werden oder, in vereinfachter Ausführung, als „Plattenkondensor“ direkt auf den Mikroskoptisch gelegt werden (Fig. 31). Die

Einstellung bei variierender Dicke des Deckglases erfolgt durch den in Fig. 31 (unten) sichtbaren Hebel. Zweckmaßig werden zur Beobachtung Immersionssysteme verwandt. Der Kondensor ist außerordentlich lichtstark[1].

e) Kardioidkondensor nach H. Siedentopf (Carl Zeiß, Jena). Auf demselben Prinzip des Ignatowskyschen Kondensors, dem Prinzip einer doppelten Reflexion, beruht auch die Konstruktion des Kardioidkondensors von H. Siedentopf. Bemerkenswert ist insbesondere die gute Lichtausnützung; seine Helligkeit ist z. B. zwanzigmal größer als die des

Fig. 32.



Kardioidkondensor nach H. Siedentopf (Carl Zeiß, Jena)

Spaltultramikroskops. Er besteht aus zwei Glaskörpern mit Kugelflächen, die aufeinandergekittet sind, wie dies Fig. 32 zeigt. Durch die ringförmige Öffnung der Zentralblende treten die Strahlen ein, werden an der ersten innern konvexen Kugelfläche durch Spiegelung zerstreut, um dann in dem zweiten Körper an der konkaven äußern Fläche wieder gesammelt und nach dem Deckglas reflektiert zu werden. Der Name „Kardioidkondensor" rührt von einer als Kardioide in der Mathematik bekannten eigentümlichen Kurve her, deren geometrische Eigenschaften besonders günstige Bedingungen geben für die aplanatische Vereinigung der von einer

---

[1]) Dies gilt namentlich für die neueren Konstruktionsformen der Firma E. Leitz; s. w. u.

Kugelfläche reflektierten Strahlen. Theoretisch sollte der obere Glaskörper eine solche herzförmige Gestalt aufweisen; praktisch genügt für den schmalen in Frage kommenden Teil eine Kugelfläche. Der Name drückt daher nur das theoretische Prinzip aus, das zur Konstruktion dieses Kondensors geführt hat.

Von einiger Schwierigkeit ist bei diesem Kondensor die überaus minutiöse Handhabung von Objektträger und Deckglas. Es gelangt eine besonders konstruierte Quarzkammer zur Verwendung (Fig. 33), die mit Wasserimmersion mit dem Kondensor verbunden wird. Der Objektträger besteht aus einer Quarzplatte, in die eine ringförmige Nute eingeschliffen ist, der im Innern des Ringes befindliche Sockel ist 1—2 μ tiefer poliert als der übrige Objektträger, so daß nur Flüssigkeitsschichten von der angegebenen Dicke zur Be-

Fig. 33.



Quarzkammer für das Kardioid-Ultramikroskop (Carl Zeiß, Jena)

obachtung kommen. Die Deckgläser sind relativ dick (3/4 mm). Ganz besonders genau muß die Reinigung von Objektträger und Deckglas vorgenommen werden (Überziehen mit Kollodiumhaut, die erst unmittelbar vor dem Versuch entfernt wird, dabei aber die Stäubchen mitnimmt, Hantierung nur mit Platinschlinge bei sorgfältigem Vermeiden des Anfassens mit bloßen Händen, Behandlung in heißer konzentrierter Schwefelchromsäure, Waschen mit optisch leerem Alkohol, Wasser, Ausglühen über nichtleuchtender Flamme usw.)*).

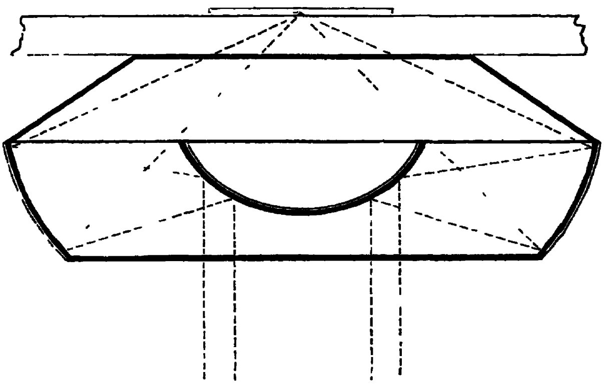
f. Konzentrische Ultrakondensoren von F. Jentzsch[1]) (E. Leitz, Wetzlar). Die letzten und nach Angabe des Erfin-

*) Anm. b. d. Korr. In neuester Zeit ist von H. Siedentopf (Koll.-Zeitschr. 12, 68, 1913) eine vereinfachte Apparatur für den Gebrauch des Kardioids angegeben worden, bei der auf Quarzkammer und Quarzdeckglas verzichtet wird, resp. bei der das Objektiv direkt in den Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit selbst hineintaucht. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist noch zu erwarten.

[1]) F. Jentzsch, Verh. d. d. physik. Ges. 12, 975, 992 (1910).

ders lichtstärksten Kondensoren beruhen ebenfalls auf dem Ignatowskyschen Prinzip der Verbindung zweier Kugelzonen, einer konvexen und einer konkaven. Fig. 34 zeigt Gestalt und Strahlengang des sog. „konzentrischen Ultrakondensors“. Der Hauptteil ist der untere Glaskörper, dessen konvexe Außenfläche und konkave Innenfläche mit Silberspiegel belegt sind. Die zwei Kugelzonen befinden sich also an einem Stuck angeschliffen; das obere Glasstück von trapezförmigem Querschnitt hat nur die Bedeutung eines Zwischenstückes, um die Verbindung zwischen Objektträger und Kondensor herzu-

Fig. 34.

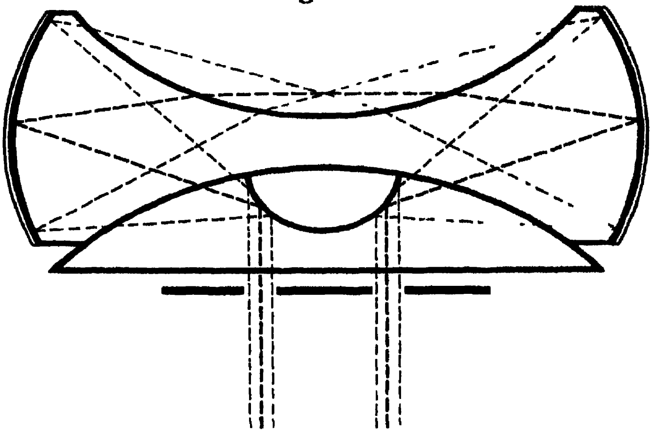


Konzentrischer Ultrakondensor nach F Jentzsch (Firma E. Leitz, Wetzlar)

stellen. Endlich sind von demselben Physiker noch Kondensoren konstruiert worden, welche das zu beobachtende flussige oder gasformige Dispersoid selbst in einer Hohlkugel einschließen, mit andern Worten den Gebrauch eines Objektträgers mit Deckglas unnötig machen. Fig. 35 zeigt eine Ausfuhrungsform derartiger Kondensoren. In die obere schalenförmige Höhlung wird das betreffende Dispersoid hineingegeben. Blast man z. B. etwas Rauch hinein, so sieht man sofort die Brownsche Bewegung; laßt man im Hohlraum Funken überspringen, so sieht man die von den Elektroden abgerissenen Metallteilchen herumschwirren. Augenscheinlich gewahrt diese Konstruktion außerordentliche methodische Bequemlichkeiten und sehr mannigfaltige Versuchsanordnungen.

Um schließlich ein direktes Bild des Strahlenganges in solchen Kondensatoren vorzuführen, ist in Fig. 36 die Photo-

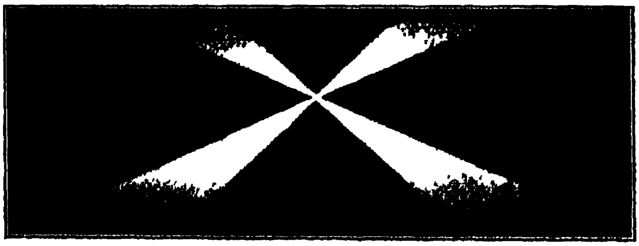
Fig 35



Konzentrischer Ultrakondensor nach F. Jentzsch (Firma E. Leitz, Wetzlar); das Untersuchungsobjekt gelangt direkt in die obere Halbkugel.

graphie der Strahlen eines konzentrischen Kondensors von F. Jentzsch, wie sie bei Verwendung von Uranglas direkt

Fig. 36

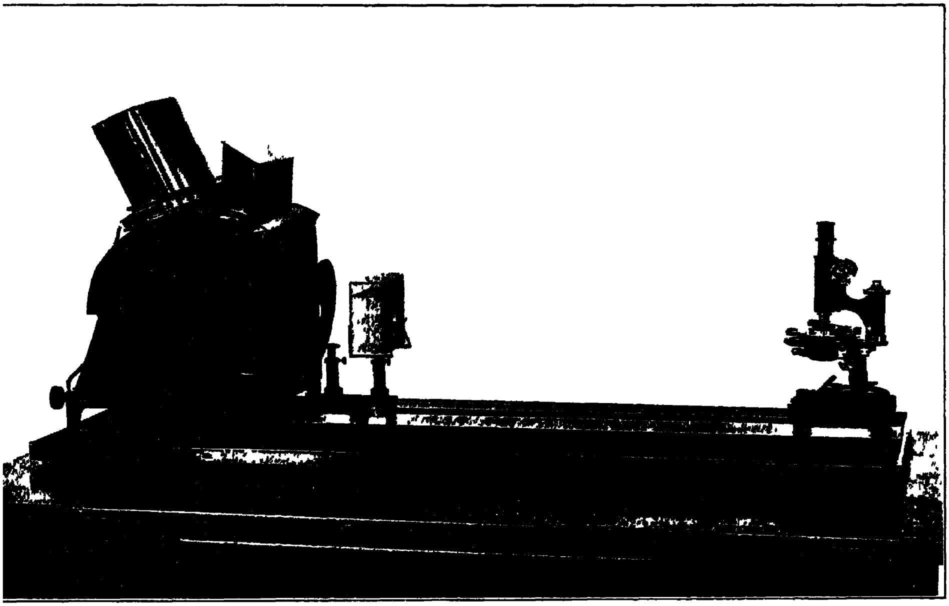


Strahlengang im konzentrischen Ultrakondensor von F. Jentzsch (E. Leitz)

sichtbar werden, wiedergegeben worden. Zur ultramikroskopischen Betrachtung gelangt der extrem lichtstarke Schnittpunkt der Lichtkegel, in dem sich das Objekt befindet.

3. Vergleich der verschiedenen Ultramikroskope. Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der beschriebenen Typen von Ultramikroskopen ist generell nicht möglich, da sich für verschiedene Zwecke verschiedene Formen am besten eignen. Die vielseitigste und bequemste Handhabung gestattet vermutlich das Spaltultramikroskop, da man mit ihm sowohl

Fig. 37.



Aufstellung des Kardioid-Ultramikroskops mit Bogenlicht (nach C. Zeiß).

feste wie flussige Systeme untersuchen kann, da es ferner das Durchmustern großerer Flussigkeitsmengen, schnelles Wechseln der Flussigkeiten und die Anstellung von Versuchen direkt im Gesichtsfeld gestattet. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist es bisher auch das einzige Ultramikroskop, das eine quantitative Schatzung des Dispersitatsgrades eines Kolloids ermoglicht. Lichtstarker sind dagegen der Kardioidkondensor und insbesondere die neueren Konstruktionen des Ignatowskyschen und Jentzschschen Kondensors (E. Leitz). In der Tat verhalten sich die Lichtstärken des Kardioids, des Ignatowsky-

schen Kondensors (verbesserte Form) und des konzentrischen Kondensors von Jentzsch gemäß den Berechnungen des letzteren Forschers wie 48 : 78.2 : 84.1, während der Kardioidkondensor seinerseits nach H. Siedentopf etwa 20mal stärkere Beleuchtung ergibt als das Spaltultramikroskop. Wenn es also darauf ankommt, höchst disperse Systeme zu untersuchen, so wird man zu den Kondensoren greifen müssen. Allerdings haben die großen Lichtintensitäten letzterer Kondensoren ihrerseits den Nachteil, leicht photochemische Veränderungen des Dispersoids zu veranlassen, welche die Eindeutigkeit des ultramikroskopischen Befundes erheblich beeinträchtigen können (siehe das letzte Kapitel des vorl. Buches) Hinzu kommt noch die Tatsache, daß bei Verwendung letzterer Apparate meist nur kleine Flüssigkeitsmengen in sehr dünnen Schichten der Belichtung ausgesetzt werden, so daß die betreffenden Reaktionen sehr schnell vor sich gehen. Ein weiterer Übelstand bei dieser Versuchsanordnung ist die häufig sehr intensive Adsorption des Kolloids an der relativ großen Oberfläche von Objektträger und Deckglas

Es ist einleuchtend, daß durch derartige Vorgänge z. B eine Vergröberung des Dispersitätsgrades vorgetäuscht werden kann. Andererseits lassen sich die Methoden, bei denen nur ein Flüssigkeitstropfen zur Beobachtung kommt, besonders gut verwenden zum Studium beispielsweise der Wanderung kolloider Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes Zu diesem Zweck hat sich z B die Vorrichtung von A Cotton und H. Mouton bewährt Auch für das sehr interessante Studium dünner fester Schichten (z. B auf Glas zerstäubter Metalle) ist letzterer Apparat mit Erfolg angewandt worden

Von ganz besonderer Bequemlichkeit in der Handhabung und in der Ermöglichung verschiedener Versuchsanordnungen erscheinen die konzentrischen Kondensoren von F. Jentzsch mit Hohlkugel zur direkten Aufnahme des zu untersuchenden Objekts (siehe vorigen Abschnitt). Leider hat der Verfasser, anscheinend wegen der Neuheit dieser Konstruktionen, aus der Literatur nicht viel Belege über experimentelle Erfahrungen mit diesen Apparaten entnehmen können. Als Nachteile sind ihm gelegentlich angeführt worden einerseits die Beschränkung auf relativ kleine Vergrößerungen, andrerseits die Schwierigkeit der Reinigung bei wiederholtem Gebrauch.

In bezug auf Billigkeit sind die Spiegelkondensoren vorteilhafter, verglichen mit dem Spaltultramikroskop, da bei ersteren die komplizierten Spezialapparate wegfallen. Fig. 37 gibt z. B. die einfache Aufstellung des Zeißschen Kardioidkondensors[1]).

§ 9. Spezielle Ultramikroskopie dispersoider Systeme.

1. Ultramikroskopie der Suspensoide.

Es würde den Rahmen des Buches weit uberschreiten, falls hier eine detaillierte Schilderung der ultramikroskopischen Erscheinungen zunächst sämtlicher untersuchter Suspensoide zu geben versucht werden sollte. Wie erwahnt, ist die Ultramikroskopie eine dispersoidchemische Methode von außerordentlich mannigfaltiger Anwendbarkeit, und die Beschreibung der entsprechend mannigfaltigen Ultrabilder verschiedener Stoffe wurde in die spezielle Kolloidchemie letzterer gehoren. Es konnen hier nur an der Hand ausgewahlter Beispiele die typischen Erscheinungen geschildert werden. Desgleichen ist es aus analogen Grunden unmoglich, die Literatur uber Ultramikroskopie der Suspensoide auch nur in ersterer Annaherung vollstandig anzufuhren [2]).

Die ersten von R. Zsigmondy und H. Siedentopf ultramikroskopisch studierten Dispersoide waren feste und flussige Goldsole (Rubinglas, ferner durch Reduktion mit Formaldehyd, atherischer Phosphorlosung usw. hergestellte Hydrosole). Auf Tafel A und B ist in farbiger Wiedergabe eine Reihe derartiger Goldhydrosole samt Tyndallkegel und Ultrabildern nach R. Zsigmondy dargestellt

---

[1]) Bezuglich der Darstellung und Aufbewahrung von optisch leerem Wasser, vgl. unten S. 104ff

[2]) Ultramikroskopische Schilderungen einer ganzen Anzahl suspensoider Systeme finden sich in den Werken von R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, Kolloidchemie, Leipzig 1912. Die altere ultramikroskopische Literatur uberhaupt ist bis Mitte 1906 zusammengestellt worden von H. Siedentopf, Koll.-Zeitschr 1, 173 (1906), diese Ubersicht enthalt bereits 63 Nummern. Eine gewiß nicht uninteressante monographische Sammlung ultramikroskopischer Charakteristika disperser Systeme, geordnet etwa nach der chemischen Beschaffenheit der dispersen Phase steht noch aus.

Es handelt sich um Goldsole, deren Dispersitätsgrad **abnimmt** in der Richtung von links nach rechts; die am weitesten rechtsstehenden Dispersoide enthalten also die größten Teilchen. Die ultramikroskopische Teilchenschätzung (siehe weiter unten S. 188) ergibt für die Sole von links nach rechts die Dimensionen:

0.2—3 $\mu\mu$; 12—15 $\mu\mu$; 20—25 $\mu\mu$; 28—32 $\mu\mu$; 50—100 $\mu\mu$; 100—150 $\mu\mu$.

Zunächst zeigt Reihe A auf Tafel A die betreffenden Sole makroskopisch bei **auffallendem**, Reihe C auf Tafel B dieselben Dispersoide bei **durchfallendem Lichte**. Es sind also vorwiegend rötlich und violett gefärbte Flüssigkeiten; die Sole am weitesten links sind von prachtvoll tiefroter Farbe und sowohl bei auffallendem wie bei durchfallendem Licht von makroskopisch völlig klarer Beschaffenheit[1]).

Reihe D auf Tafel B zeigt nun die **Tyndallkegel**, welche z. B. im Spaltultramikroskop durch konzentriertes Bogenlicht erzeugt werden, bei **makroskopischer** Betrachtung, z. B. beim Herausnehmen des Okulars aus dem Mikroskop und Hineinschauen in den Tubus. Der Kegel am weitesten links ist äußerst schwach, aber noch deutlich sichtbar, er nimmt wesentlich zu an Intensität bei den Goldsolen rechts, d. h bei Abnahme des Dispersitätsgrades. Es entspricht diese Intensitätszunahme der seitlichen Strahlung also dem oben besprochenen Dimensionsgebiet der **Beugungstrübung**. Möglicherweise ist bei dem Sol 5a (das zweite von rechts) dieses Trübungsmaximum schon **überschritten**; dies legt auch die makroskopische Betrachtung des Sols 6 nahe (siehe Reihe A und C am weitesten rechts). Auf die Variation der **Farbe** der Sole wie ihrer Tyndallkegel und Ultramikronen wird weiter unten, Kap 9, eingegangen werden.

Reihe B auf Tafel A zeigt nun endlich die **Ultrabilder**, wie sie erhalten werden bei mikroskopischer Betrachtung der Tyndallkegel, die in Reihe D, Tafel B abgebildet sind (Das in jedem Bild enthaltene Netz stellt die mikrometrische Skala des Okulars dar, siehe Fig 25 auf S. 135) Man bemerkt wie auch die ultramikroskopische Betrachtung des höchst dispersen Goldsols nur einen „**kaum oder schwach differenzierten**“,

---

[1]) Dies kommt bei Tafel A nicht ganz in dem erwünschten Maße zum Vorschein.

B

A



Goldzerteilungen mit zunehmender Teilchengröße von R. Zsigmondy

A. Aussehen im auffallenden Tageslichte

B. Ultramikroskopische Bilder der Zerteilungen

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

D

C



Goldzerteilungen mit zunehmender Teilchengröße von R. Zsigmondy

C Aussehen im durchfallenden Lichte

D Die [illegible] Faraday-Tyndallschen Lichtkegel bei makroskopischer Betrachtung

„schwach granulierten" bis „fast diffusen" Kegel zeigt. Das zweite Bild ergibt einen „sehr fein granulierten Lichtkegel", in dem noch einige größere Teilchen vorhanden sind. Es handelt sich also hier, ebenso wie bei den weiteren Bildern, um polydisperse oder ungleichkörnige („anisopsegmatische") Systeme. In Bild 3 ist der Kegel „deutlich granuliert" oder „aufgelöst", „differenziert"; die Teilchen befinden sich an der „Grenze der individuellen Erkennbarkeit". Dies ist noch schöner bei Bild 4 der Fall. Im fünften und sechsten Goldsol schließlich unterscheidet man einen „praktisch diffusen, undifferenzierten, schwachen" Lichtkegel, indem „zahlreiche" bis „vereinzelte" stark glänzende größere Teilchen eingebettet sind.

Von Nebenerscheinungen sei insbesondere die Brownsche Bewegung hervorgehoben, die deutlich von rechts nach links, d. h. mit steigendem Dispersitätsgrade zunimmt, derart, daß in den feiner granulierten Kegeln häufig das Gewimmel der Teilchen ihre individuelle Differenzierung unmöglich macht.

Ähnliche Erscheinungen zeigen auch andere Metallsole, Sulfide, ferner hochdisperse Mastixsuspensionen (zahlreiche gelblichweiße Teilchen bis zu einem undifferenzierbaren bläulichen Kegel) usw. Als Demonstrationsobjekt eignet sich insbesondere auch mit destilliertem Wasser stark verdünnte chinesische Tusche; sie ist bequem käuflich zu haben im Gegensatz zu den nicht immer leicht herzustellenden Goldsolen, und zeigt ein sehr lichtstarkes Ultrabild. Zahllose kleine, sehr lichtstarke und blitzende weißliche Teilchen[1]). Auch die nach C. Paal mit Schutzkolloiden hergestellten, in fester Form käuflichen Metallsole[2]) sind vorzügliche Demonstrationsobjekte, speziell gibt kolloides Selen ein sehr farbenprächtiges Bild.

Für die ultramikroskopische Charakteristik eines Suspensoids ist von großer Wichtigkeit die Berücksichtigung seiner Konzentration. Untersucht man z. B. nur wenig verdünnte chinesische Tusche mit dem Spaltultramikroskop, so erscheint ein blendender, außerordentlich intensiver Lichtkegel, dessen

---

[1]) Siehe C. Thoma, Koll.-Zeitschr. 9, 19 (1911).

[2]) Zu haben bei der chem. Fabrik C. von Heyden, Dresden-Radebeul.

Strahlung so stark ist, daß seine Begrenzung unscharf wird und sein Licht über das ganze Gesichtsfeld strahlt[1]). Ganz analoge Erscheinungen sieht man bei konzentriertem Selen usw. Eine individuelle optische Differenzierung der einzelnen Teilchen ist völlig ausgeschlossen; der Lichtkegel erscheint durchaus diffus. Je mehr man nun verdunnt, um so schwächer wird die Strahlung, und bei gewissen mittleren Konzentrationen erscheint der granulierte und weiterhin völlig auflösbare Kegel. Die Erklarung für dies Verhalten beruht entsprechend den Ausführungen auf S. 126 darauf, daß in zu konzentrierten Dispersoiden die Beugungsscheibchen sich gegenseitig überdecken, oder daß mit andern Worten ihr Abstand voneinander zu klein ist, analog den unauflösbaren Sternhaufen in der Astronomie.

Die objektive, z. B photographische Darstellung der Ultrabilder suspensoider Systeme leidet unter der großen Schwierigkeit, welche die Brownsche Bewegung der Teilchen für die Aufnahme des Bildes darstellt Momentaufnahmen sind ebenfalls schwer herzustellen, da die Lichtstärke der Teilchen im allgemeinen hierfur nicht groß genug ist Nur bei nichtbeweglichen Teilchen oder diffusen Kegeln gelingen Ultraphotographien, wie solche weiter unten z. B. auf Tafel IV—VI wiedergegeben worden sind. Die Belichtungsdauer beträgt bei diesen Aufnahmen in der Regel mehrere Minuten

2. Ultramikroskopie gröberer Suspensoide und nicht solvatisierter Emulsoide; Beugungsfiguren.

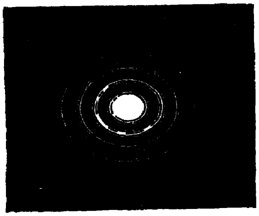
Die auf Tafel A dargestellten Ultrabilder von Goldsolen beziehen sich auf Suspensoide von typisch kolloidem Dispersitätsgrade (Teilchengroße zwischen ca. 1—100 μμ) Falls bei diesen Systemen individuelle Ultramikronen sichtbar sind, so erscheinen sie als gleichmaßige, diffuse Lichtfleckchen von kreisrunder Gestalt und einheitlicher Farbe. Ganz andere Ultrabilder ergeben gröbere Dispersoide mit ausgesprochener optischer Oberfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, also insbesondere Suspensoide und nicht solvatisierte emulsoide Systeme wie etwa Emulsionen von Öl

---

[1]) Das Bild entspricht etwa dem makroskopischen Tyndallkegel der Mastixsuspension auf Tafel III.

oder Fett in Wasser (z. B. Milch). Hier treten die als Beugungsfiguren (Ringe, Säume usw.) bekannten periodischen Lichtphänomene auf, die von den diffusen Lichtfleckchen hochdisperser, speziell typisch kolloider Dispersoide insbesondere dadurch verschieden sind, daß sie eine von der Kreis- resp. Kugelform abweichende Gestalt besitzen können. Während ein hochdisperses Teilchen unabhängig von seiner Gestalt einen in erster Annäherung kreisförmigen Lichtfleck ergibt, spielt bei den Ultrabildern gröberer disperser Systeme die Form des abbeugenden Teilchens bereits eine wichtige Rolle. Da bei den Übergangsstadien kolloider Systeme zu groberen Dispersionen, ferner bei den Zustandsänderungen derselben

Fig. 38.



Beugung an einem kugelförmigen Teilchen.

Fig. 39



Beugung an einem parallelepipedischen z. B kristallinischen Teilchen

häufig solche Beugungsfiguren beobachtet werden, erscheint eine kurze Besprechung ihrer Haupteigenschaften am Platze. Das Auftreten von Beugungsringen und -streifen bei jeder Einstellung des Mikroskops ist ein Kennzeichen dafür, daß das betrachtete Dispersoid nicht mehr typisch kolloid, sondern grober dispers ist, evtl an der Grenze zwischen diesen beiden Systemklassen steht

Bei Belichtung mit monochromatischem Licht entstehen bei Betrachtung des abgebeugten Lichtes Systeme von Ringen oder Streifen verschiedener Helligkeit, wie solche in Fig. 38 für ein kugel- oder kreisrundes Teilchen, in Fig. 39 für ein parallel epipedisches, z. B. also kristallinisches Teilchen abgebildet worden sind[1]). Es wechseln mit andern Worten Stellen

[1]) Eine große Anzahl von Beugungsfiguren sehr verschiedenartig gestalteter Teilchen finden sich berechnet und abgebildet in F. M. Schwerd, Die Beugungserscheinung aus den Fundamental-

größerer Intensität ab mit solchen geringerer. Auf Grund der Wellentheorie des Lichtes entsteht diese Streifung bekanntlich durch Interferenz der abgebeugten Strahlen, in den Stellen kleiner Lichtintensität heben sich die Lichtstrahlen mit entgegengesetzter Schwingungsphase auf, an den Stellen hoher Intensität findet umgekehrt eine Verstärkung durch die Addition der Lichtstrahlen mit gleicher Schwingungsphase statt[1]). Die Breite der leuchtenden Ringe wird nun immer größer, je kleiner das abbeugende Teilchen ist, ausgegangen dabei von makroskopischen Dimensionen. Desgleichen nimmt die Anzahl der Ringe zu mit abnehmendem Durchmesser des Teilchens. Endlich variieren auch Breite und Zahl der Ringe mit der Wellenlänge des Lichtes, insofern als bei langwelligem z. B. rotem Licht die Streifen zahlreicher und breiter sind als bei kurzwelligem z. B. blauem Licht.

Bei Beleuchtung mit gemischtem Licht treten dementsprechend farbige Beugungsringe auf, bei gleichzeitiger mehrfacher Beugung entstehen z. B. die sog. Gitterspektren. Erreichen nun die Teilchen die Dimensionen der Lichtwellenlänge und werden noch kleiner, so ändern sich die Beugungs- und Interferenzbilder erheblich. Die Ringe verschiedener Intensität verschwinden, und es entsteht ein kontinuierlicher Lichteffekt ohne Maxima und Minima der Helligkeit und ebenfalls ohne Differenzierung in einzelnen Farben[2]). Derartige Strahlungsflecke sind die charakteristischen Ultrabilder typisch kolloider Suspensoide und nicht solvatisierter Emulsoide.

Besonders häufig sieht man bei gröberen Dispersionen im Ultramikroskop unregelmäßig begrenzte, aber stets eine Symmetrieachse zeigende z. B. V-förmige „Beugungsscheime", die in den prächtigsten Farben strahlen, und deren Farbenspiel beim Drehen der Teilchen um sich selbst, bei ihrer Brownschen Bewegung usw. mannigfaltigen Wechsel zeigt. Es handelt sich in diesen Fällen um anisodimensionale Teil-

gesetzen der Undulationstheorie analytisch entwickelt usw. Mannheim 1835.

[1]) Weitere Einzelheiten über Interferenz von Lichtwellen siehe die Lehrbücher der Physik.

[2]) Siehe z. B. F. Pockels in Winkelmanns Handb. der Physik VI, 2, S. 1059, 1071, 1113ff; O. Lummer in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, 1, S. 259, 264 usw.

chen z. B. um kristallinische Nädelchen usw. Beispiele hierfur sind feine Aufschlämmungen von Mineralpulvern, z. B. von Quarz und Ton, ferner suspendierte feine Knochenkohle, die häufig von der Struktur ihres Ausgangsmaterials hier eine lamellare oder nadelförmige Beschaffenheit besitzt.

Anzahl und Größe dieser Beugungsstreifen und -ringe nehmen insbesondere auch zu bei zu hoher und zu tiefer Einstellung des Okulars. Es können bei größern Teilchen auf diese Weise 20 und mehr Ringe erhalten werden[1]). Eine weitere eigentümliche Erscheinung tritt nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy bei stärkerer Vergrößerung von Goldteilchen, etwa von 0.1 $\mu\mu$ auf: Die Beugungsscheibchen erscheinen verdoppelt. Z. B. ist ein grungelbes Scheibchen begleitet von einem rötlichen, das sich in seiner unmittelbaren Nahe befindet. Da diese „Doppelsterne"[2]) im ganzen Gesichtsfelde und nur bei geeigneter Vergrößerung auftreten, so ergibt sich, daß es sich nicht etwa um eine paarweise räumliche Orientierung je zweier körperlich getrennter Teilchen handeln kann, sondern um ein optisches Phanomen. Die Autoren lassen die Frage offen, ob z. B auch hier eine merkwurdige Interferenzerscheinung vorliegt. (Man könnte auch an Doppelbrechung denken, hervorgerufen durch ungleichmaßige Kuhlung des Glases) Bei besonders kleinem Abstand der Teilchen treten nach A Cotton und H. Mouton[3]) andere sehr bemerkenswerte Interferenzerscheinungen auf; es entstehen zwischen den Teilchen eigentumlich zusammenhangende Lichtkurven, die den seltenen Fall der Interferenz von Lichtwellen zweier verschiedener Lichtquellen demonstrieren[4]). Weitere Einzelheiten

---

1) H. Siedentopf und R Zsigmondy, Drudes Ann d. Physik 10, 13 (1903)

2) Die Erscheinung erinnert in der Tat an die astronomische der „Doppelsterne".

3) A. Cotton und H. Mouton, Les ultramicroscopes usw S 60

4) Bekanntlich pflegt man anzunehmen, daß nur die von einer Lichtquelle ausgehenden Strahlen zur Interferenz miteinander gelangen konnen, da „verschiedene Punkte leuchtender Korper — auch im Verlaufe außerst geringer Zeiträume keine regelmaßig aufeinanderfolgenden Schwingungen ausführen. In solchen Punkten finden uberaus sturmische und unregelmaßige Bewegungen statt — — keine der aufeinanderfolgenden Stromungen stellt aber die Fortsetzung der vorhergehenden dar usw." (O. D. Chwolson, Lehrb II, S. 735).

über diese Beugungsfiguren ultramikroskopischer Objekte siehe die unten zit. Literatur[1]).

An den räumlichen Periodizitäten des Lichtes, wie sie in den Beugungsstreifen in Erscheinung treten, schließen sich einige interessante zeitliche Variationen des von Ultramikronen abgebeugten Lichtes an. J. Amann[2]) beobachtete in vielen Fällen ein sehr auffälliges Funkeln der Ultramikronen, das dem Funkeln z. B. der Fixsterne des Nachthimmels außerordentlich ähnelte. Die Teilchen glänzen (speziell bei sehr scharfer einseitiger Belichtung) plötzlich auf und verschwinden wieder resp. werden viel lichtschwächer. Es handelt sich nicht um das Resultat von vertikalen Verschiebungen der Teilchen infolge Brownscher Bewegung. Dies geht am besten daraus hervor, daß nur gewisse Präparate in ausgesprochenem Maße funkeln, z. B. Jodsole in Azetaldehyd, Propylamin usw., ohne daß etwa die Brownsche Bewegung in diesen Dispersionsmitteln besonders lebhaft wäre. Vielmehr scheint diese Erscheinung begründet zu sein in der anisodimensionalen Beschaffenheit dieser Teilchen, d. h. in ihre Stäbchen-, Nadel-, Platten- usw. Gestalt. Je nach der Stellung solcher Teilchen gegenüber der Lichtquelle muß offenbar verschieden viel Licht abgebeugt werden. Tatsächlich fand auch J. Amann, daß die individuellen Beugungsscheibchen bei funkelnden Ultramikronen deutliche periodische Größenveränderungen zeigten: sie erschienen größer bei Maximalglanz als bei dem Minimum ihrer Helligkeit. Es ist dies ein wichtiger ultramikroskopischer Hinweis auf die Form oder Gestalt der Ultramikronen, Eigenschaften, über die, wie erwähnt, das Ultrabild direkt keine Auskunft zu geben vermag. Über weitere optische Hinweise auf die Gestalt kolloider Teilchen vergleiche weiter unten § 14, S. 256 ff.

Auf die Polarisationserscheinungen an Ultramikronen wird in Kap. 4 eingegangen werden.

---

[1]) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, l. c., H. Siedentopf, Z. f. wiss. Mikrosk. 26, 391 (1909); K. Potzger, Ann. d. Physik (4) 30, 185 (1909), J. Amann, Koll.-Zeitschr. 8, 11 (1911), vgl. übrigens auch die schönen Zeichnungen derartiger Beugungsfiguren schon in O. Bütschli, Unters. über Strukturen, Leipzig 1898, S. 17, 21 usw.

[2]) J. Amann, Koll.-Zeitschr. 7, 70 (1910); 8, 11 (1911); vgl. übrigens auch A. Cotton und H. Mouton, l. c. S. 94, 168.

3. *Ultramikroskopie der Emulsoide.* Emulsoide, speziell solvatisierte emulsoide Systeme geben bei weitem nicht derartig glänzende und mannigfaltige Ultrabilder wie z. B. die suspensoiden Metallsole. Sie sind dementsprechend auch noch keineswegs in erschöpfender Weise untersucht worden, trotzdem auch hier die Literatur schon recht groß ist. Über Ultramikroskopie emulsoider Systeme, speziell kolloiden Dispersitätsgrades haben gearbeitet u. a. E. Raehlmann[1]) (Eiweißlösungen, Farbstoffe usw.), W. Biltz und Z. Gatin-Gruszewska[2]) (Glykogen), E. von Behring[3]) (normale und pathologische Körperflüssigkeiten, Eiweißlösungen usw.), L. Michaelis[4]) (Eiweißlösungen, Farbstoffe usw.), J. Lemanissier[5]) (Glykogen, Hämoglobin, Harn, Eiweiß, Milch, Serum usw.), Much, Römer und Siebert[6]) (normale und pathologische Körperflüssigkeiten, Harn, Eiweiß usw.), R. Zsigmondy[7]) (Gelatine, Stärke, Kieselsäure usw.), A. Agazzotti[8]) (Stärke- und Gelatinelösungen, Fermente usw.), A. Mayer und Mitarbeiter[9]) (versch. Eiweißarten und Eiweiß-

---

[1]) E. Raehlmann, Münch. med. Woch. 1903, Nr. 48, Berl. klin. Woch. 1904, Nr. 8, Deutsch. med. Woch. 1904, Nr. 29, Pflügers Arch. f. Physiol. 112, 128 (1905); [Eiweißlösungen, Farbstoffe usw.]

[2]) W. Biltz und Z. Gatin-Gruszewska, Pflügers Arch. f. Physiol. 105, 115 (1904); [Glykogen]

[3]) E. von Behring, Beitr. z. exp. Therapie 7 (1904), 10, 2 (1903), [Eiweißlösungen, normal. und pathol. Körperflüssigkeiten usw.].

[4]) L. Michaelis, Deutsch. med. Woch. 1904, Nr. 42, Virchows Arch. f. path. An. usw. 179, 195 (1905), [Eiweißlösungen, Farbstoffe]

[5]) J. Lemanissier, L'étude des corps ultramicroscopiques. Paris 1905, [Glykogen, Hämoglobin, Harn, Eiweiß, Serum usw.]

[6]) Much, Römer und Siebert, Zeitschr. f. diät. u. physik. Therapie 8, 19, 94 (1905), [norm. u. path. Körperflüssigkeiten, Eiweißlösungen usw.]

[7]) R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, S. 151 ff.; [Gelatine, Stärke usw.], Z. f. anorg. Chem. 71, 356 (1911), [Kieselsäure]

[8]) A. Agazzotti, Z. f. allgemeine Physiol. 7, 862 (1907); [Eiweiß, Fermente usw.].

[9]) A. Mayer, Compt. rend. Soc. Biol. 63, 42, 184, 553, 621, 658 (1907), [Eiweißlösungen]; mit G. Schaeffer ibid. 64, 681 (1908), mit Z. Gatin-Gruszewska, aus G. Schaeffer und E. Terroine, ibid. 64, 356 (1908); Compt. rend. 146, 486 (1908); [Seifen]; die meisten dieser Arbeiten sind ref. in der Koll.-Zeitschr.

komplexe, Stärke, Seifen usw.), P. P. von Weimarn[1]) (verschiedene anorganische Gallerten, Gelatine, Agar usw.), A. Kreidl und A. Neumann[2]) (Milch, Kaseinsole), W. Menz[3]) (Gelatinelosungen), F. Bottazzi und C. Victorow[4]) (Seifen), N. Gaidukow[5]) (sehr verschiedene Eiweißkomplexe, auch lebende, Starke, Cellulose, Gespinste usw.), A. Herzog[6]) (verschiedene natürliche und kunstliche Gespinstfasern, Seide, Viskose usw.), E. Fouard[7]) (Stärke), W. Bachmann[8]) (Gelatine und Kieselsaure), C. Foà[9]) (natürl. flüssige Seide), R. Zsigmondy und W. Bachmann[10]) (Seifen), W. Döhle[11]) (org Quecksilbersalze) usw.

An der Hand beifolgender Bilder seien nun einige der häufigeren und wichtigeren Typen von Ultrabildern emulsoider Systeme beschrieben. Auf Tafel C, nach A Agazzotti, stellt Fig. 1 zunachst das Ultrabild einer 0.5 $^0/_0$igen Weizenstärkenlösung (Kleisters) dar, hergestellt durch 5 Minuten Aufkochen einer 0.5 $^0/_0$igen Suspension, die nach dem Erkalten filtriert und auf die angegebene Konzentration verdünnt wurde. Man sieht einen außerordentlich fein granulierten

[1]) P. P. von Weimarn, Journ. Russ phys.-chem Ges 39, 621 (1907), 42, 653 (1910), Ref. in Koll-Zeitschr 2, Suppl I, XXX (1907), Koll.-Zeitschr. 2, 79, 370 (1908), 3, 288 (1908), 6, 180, 277 (1910), Grundzuge d. Dispersoidchemie, Dresden 1911, S 106, Koll-Zeitschr 10, 131 (1912), [verschiedene anorg. Gallerten, Gelatine, Agar usw.]

[2]) A. Kreidl und A. Neumann, Wien. klin. Wochenschr 21, 214 (1908); Pflugers Arch 123, 523, [Milch, Kaseinsole]

[3]) W. M. Menz, Z f. physik. Chem. 66, 129 (1909), [Gelatine].

[4]) F. Bottazzi und C. Victorow, Rend Acc. Lincei [5] 19, 659 (1910); [Seifen].

[5]) N. Gaidukow, Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie i. d. Biologie, Jena 1910; daselbst fruhere Arbeiten dess Verfassers; ist die wichtigste zusammenfassende Darstellung der Ultramikroskopie organischer spez. emulsoider Kolloide

[6]) A Herzog, Die Unterscheidung der nat und kunst. Seiden, Dresden 1910.

[7]) E Fouard, L'état colloidal de l'Amidon usw. Laval 1911.

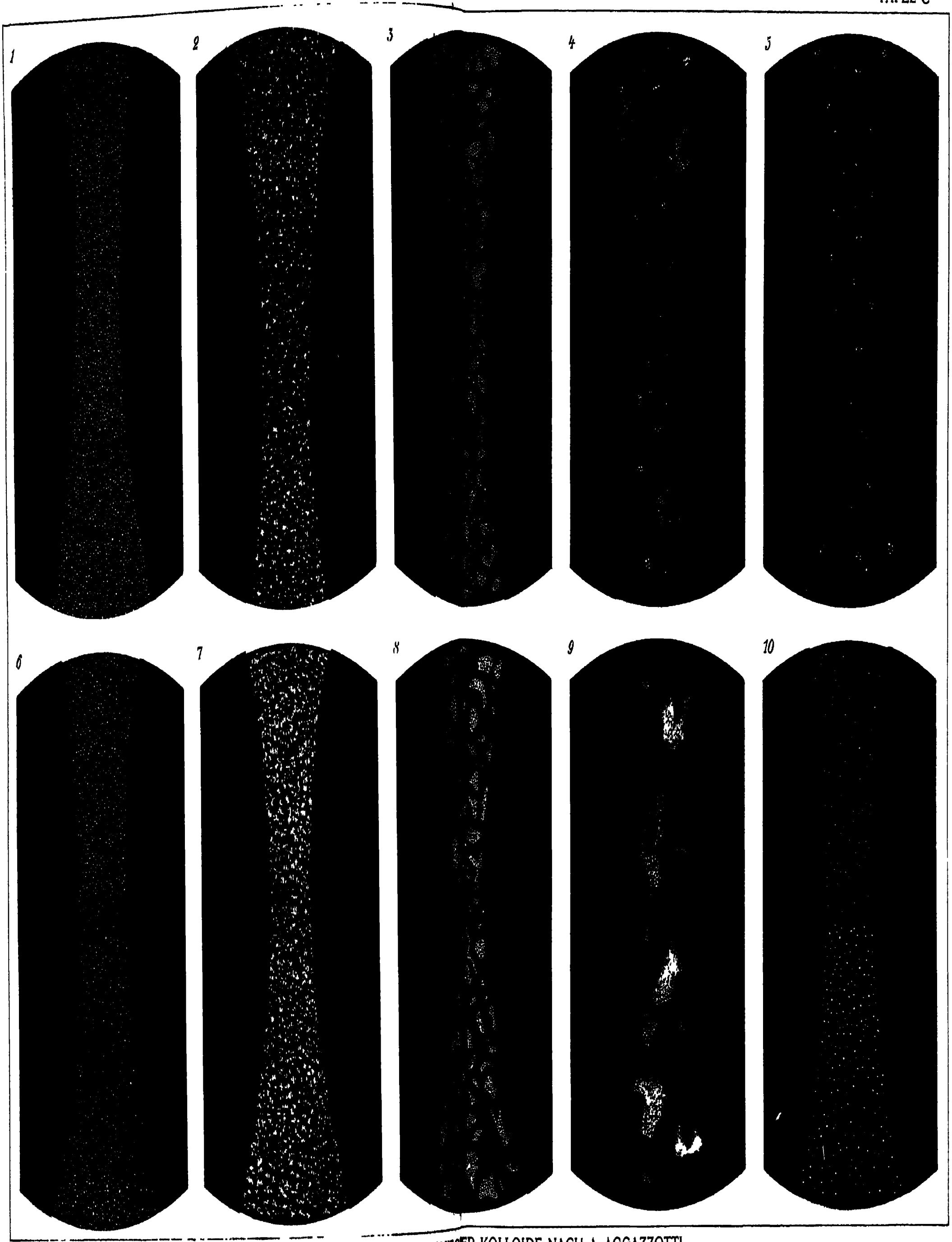
[8]) W. Bachmann, Z. f. anorg. Chem. 73, Heft 3 (1912); [Gelatine, Agar, Kieselsaure].

[9]) C. Foà, Koll.-Zeitschr. 10, 7 (1912); [natürliche flüssige Seide).

[10]) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Koll-Zeitschr. 11, 145 (1912) [Seifen].

[11]) W. Döhle, Koll.-Zeitschr. 12, 71 (1913) [org. Quecksilbersalze].

TAFEL C



ULTRAMIKROSKOPIE ORGANISCHER KOLLOIDE NACH A. AGGAZZOTTI.

gelblichen Kegel. Fig. 6 auf derselben Tafel gibt das Ultrabild einer 0.5%igen Gelatinelösung; das Ultrabild ist ähnlich dem des Stärkesols: ein bläulich-weißer diffuser Untergrund, dicht erfüllt von zahlreichen sehr feinen gelblichen Teilchen. In beiden Fällen handelt es sich zwar um vorwiegend fein granulierte, immerhin aber differenzierbare Lichtkegel.

Fig. 2 und 7 stellen nun ebenfalls bei Emulsoiden häufige Ultrabilder dar: Diffuse Lichtkegel, erfüllt von zahlreichen unregelmäßig großen Teilchen, Fetzchen oder Flöckchen. Fig. 2 ist das Ultrabild der in Fig. 1 wiedergegebenen Stärkelösung, eine Minute nach Zugabe eines ebenfalls emulsoiden, ultramikroskopisch hochdispersen Fermentes (Takadiastase), Fig. 7 zeigt das entsprechende Verhalten der Gelatinelösung nach Zugabe des Ferments Papajotin. Das Ultrabild des letzteren ist in Fig. 10, Tafel C wiedergegeben, und zwar stellt die obere Hälfte des Bildes eine konzentrierte (8%ige), die untere Hälfte eine verdünntere Papajotinlösung dar. Es ergibt sich also, daß durch Verdünnen des Ferments seine Ultramikronen sich zu größeren Teilchen vereinigen (siehe hierzu weiter unten S. 166). Andrerseits besteht, wie nebenbei bemerkt sei, das erste Stadium der hier verbildlichten Fermentreaktionen in einer Agglutination resp. Dispersitätsverringerung des dispersen Systems Ferment-Substrat-Wasser.

Fig. 3 bis 4 und 8 bis 9 stellen weitere Stadien dieser Fermentreaktionen nach einer resp. nach 24 Stunden dar; ultramikroskopisch ergeben sich immer schwächere diffuse Kegel, erfüllt mit großen Flocken, die indessen ihrerseits, wie die Bilder zeigen, zusammengesetzt sind aus zahlreichen kleineren Teilchen. Man kann mit andern Worten Ultrastrukturen verschiedener Ordnung in diesen Fällen unterscheiden: primäre, hochdisperse, unter Umständen sogar amikroskopische Teilchen (siehe weiter unten S. 166), die sich zu sekundären gröber dispersen Teilchen, Flocken usw. zusammenfügen, aggregieren, ohne ihre körperliche und optische Diskontinuität völlig aufzugeben. In Fig. 4, welche das Ultrabild der fermentierenden Stärkelösung nach 24 Stunden darstellt, ist ein schwacher diffuser Lichtkegel zu unterscheiden, ferner kleine gelbliche Teilchen, die dem Ferment angehören,

große weißliche Fetzen (noch nicht aufgelöste Teile der Fermentstärkekomplexe), und schließlich größere farbige, mit bunten Interferenzringen versehene Teilchen, entstanden durch Gruppierung einiger kleinerer, die als Dextrin-Globulite aufzufassen sind. Eine solche reine Dextrinsuspension (in kaltem Wasser) zeigt schließlich das Bild 5. (Man beachte die Beugungsringe der nicht mehr kolloiden Dextrinpartikel).

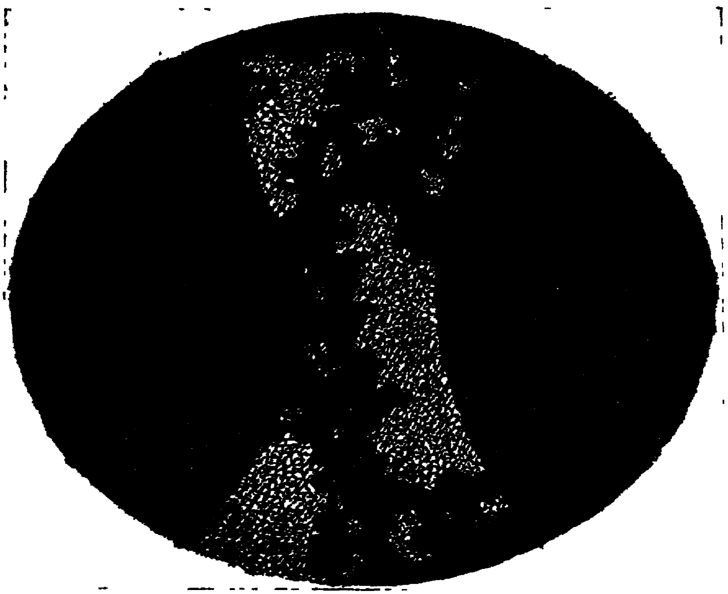
Die Bilder auf Tafel IV und V zeigen photographische Aufnahmen von Ultrabildern emulsoider Systeme. Naturgemäß erfordern diese ein etwas eingehenderes Studium als mehr oder weniger schematisierte freihändige Darstellungen etwa wie die soeben besprochenen. Tafel IV enthält Ultrabilder von Gelatinelösungen nach W. Bachmann und W. Menz. Die Fig. 1 und 2 zeigen eine 0.5%ige Lösung, die sich selbst überlassen wurde, nach zwei verschiedenen Zeiten. Wie schon oben S. 22 geschildert, zeigen solche Lösungen spontane Zustandsänderungen, sie altern, speziell nimmt ihre makroskopische Trübung zu. Man sieht dementsprechend in Fig. 1 zahlreiche, aber sehr blasse Flöckchen von unregelmäßiger Gestalt (in allen Figuren sind die sehr hellen großen einzelnen Teilchen, welche kaum vermeidbare Fremdkörperchen darstellen, wegzudenken!), die nur sehr schwierig photographisch deutlich gemacht werden können. In Fig. 2 — nach längerem Stehen — sind die Flöckchen wesentlich heller geworden, und in Fig. 1 auf Tafel V sieht man eine 1%ige Gelatinelösung, die bereits gallertartige Konsistenz hat, und welche eine ausgesprochene heterogene „granulierte" oder „feinflockige" Struktur hat. Noch deutlicher zeigt diese spontane „Flockung" die Textfigur 10 (nicht photographisch!).

Charakteristisch ist für diese Ultrabilder hydratisierter emulsoider Systeme weiterhin die Lichtschwäche der Teilchen in den meisten Fällen; die Ultramikronen erscheinen „blaß"; ein „Blitzen" der Teilchen wie bei Suspensoiden wird — wenigstens bei den typischen hydratisierten (solvatisierten) Emulsoiden — nie beobachtet. Sodann ist auch die Brownsche Bewegung in solchen emulsoiden Systemen meist viel geringer als in suspensoiden, z. T. im Zusammenhang mit der Tatsache, daß emulsoide Kolloide in der Regel stark viskös sind.

Neben diesen feinflockigen, granulierten usw. Ultrabildern, wie sie neben den genannten noch viele andere Emulsoide von

zunächst tropfbarer Konsistenz (Eiweißlösungen, Metallhydroxyde, Kieselsäure usw.) zeigen, tritt bei diesen Systemen nicht minder häufig ein auch ultramikroskopisch undifferenzierbarer diffuser Tyndallkegel auf. So zeigt z. B. frisches unverdunntes Hühnereiweiß einen deutlichen, aber abgesehen von inkonstanten Verunreinigungen nicht differenzierbaren Kegel. Gleiches gilt von frisch durch Kochen von verdunntem

Fig. 40.



Spontane Flockung einer verdünnten Gelatinelosung im Ultramikroskop (nach W. Bachmann).

Eisenchlorid hergestelltem undialysierten Eisenhydroxydsol, desgleichen von verdünnter Kieselsaure usw In der Tat sind wenig und unscharf differenzierte Kegel bei solvatisierten emulsoiden Kolloiden so haufig, daß man sie im allgemeinen als charakteristisch fur diese Kolloidklasse bezeichnen kann, im Gegensatz zu den haufig sehr scharf differenzierten, von stark blitzenden Teilchen erfullten Ultrabildern typisch suspensoider Systeme. Man spricht daher auch beim Vorhandensein von lichtschwachen, wenig und unregelmaßig differenzierten, nur schwache Brownsche Bewegung zeigenden

Ultrabildern von „emulsoider Ultrastruktur" im Gegensatz zu „suspensoider Ultrastruktur", bei der sich auf tief schwarzem Untergrund stark leuchtende, sich lebhaft bewegende Einzelteilchen zeigen.

Die Begründung dieses optischen Unterschiedes ergibt sich ohne weiteres aus der physischen Beschaffenheit beiderlei Systeme. Wie vielfach bereits erwähnt[1]), müssen wir emulsoide Systeme in vielen Fallen auffassen als Dispersoide zweier flussiger Phasen, wobei in den typischen Fallen, z. B. bei vielen Eiweißlösungen, Metallhydroxyden, Kieselsäure usw. disperse Phase und Dispersionsmittel gegenseitige Dispersoide darstellen. In bezug auf die disperse Phase nennt man solche Systeme auch solvatisiert resp. hydratisiert. Es ist nun einleuchtend, daß in solchen Dispersoiden die Unterschiede der optischen Konstanten spez des Brechungsvermögens zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel in der Mehrzahl der Falle viel kleiner sein werden als bei Systemen mit fester disperser Phase. Infolgdessen können entsprechend den Ausführungen auf S. 129 auch die Beugungsphanomene in nur kleinerem Ausmaße eintreten, die Teilchen werden lichtschwach sein, obschon sie deswegen durchaus nicht amikroskopische physische Dimensionen zu haben brauchen.

Nicht solvatisierte Emulsoide, z. B hochdisperse Ölemulsionen in Wasser (Milch), verhalten sich dementsprechend ultramikroskopisch ahnlich wie Suspensoide, sie geben deutlich differenzierte Bilder mit lichtstarken Teilchen in merklicher Brownscher Bewegung[2])

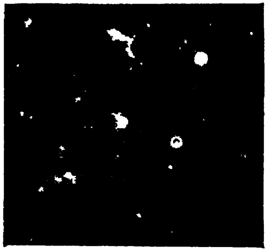
4. *Ultramikroskopie von Gallerten und Emulsoidkomplexen.*

Auf die zahlreichen Zustandsänderungen emulsoider Systeme, welche ultramikroskopisch verfolgt werden konnen (z. B Gelatinierung, Quellung, Koagulation usw) kann hier nicht ausfuhrlich eingegangen werden, da zum vollen Verstandnis der Ultrabilder eine detaillierte Schilderung dieser Zustandsanderungen selbst notwendig wäre. Nur die Ultrabilder einiger Endzustände dieser Vorgänge, speziell die Ultramikroskopie gallertartiger Kolloide und

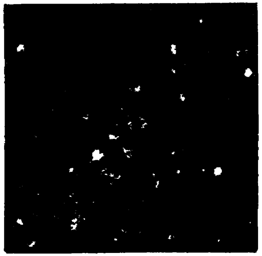
[1]) Siehe z. B. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 19, 230 (1912).
[2]) Siehe z. B G. Wiegner, Koll. Beih. 2, 213 (1910).

Ultra-Mikrophotographien von Gelatinelösungen.

1



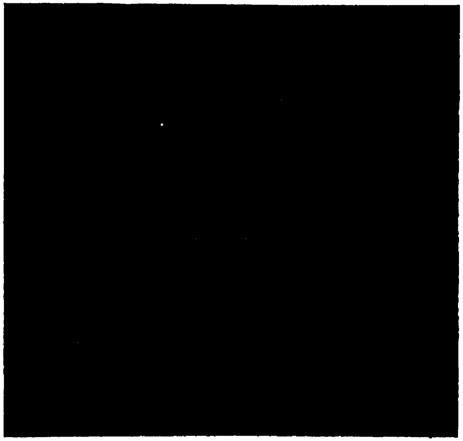
2



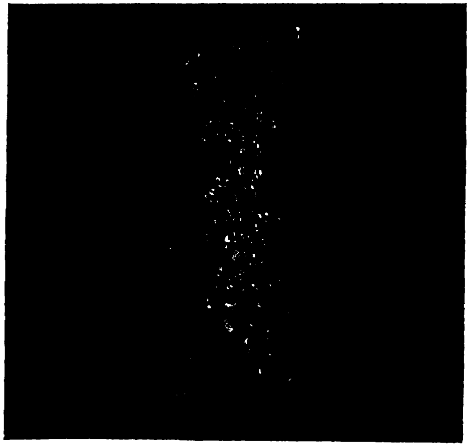
Kardioid — 0.5%ige Gelatinelösung — dieselbe, gealtert

nach W Bachmann

3



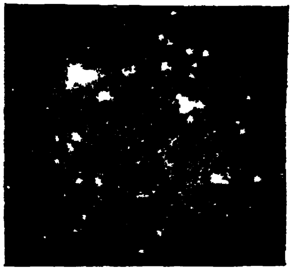
4



Spalt-Apparat — 0 01%ige Gelatinelosungen, in Fig 3 hergestellt durch Verdunnen einer 0 5%igen, in Fig. 4 durch Verdunnen einer 1%igen Losung (nach W. Menz).

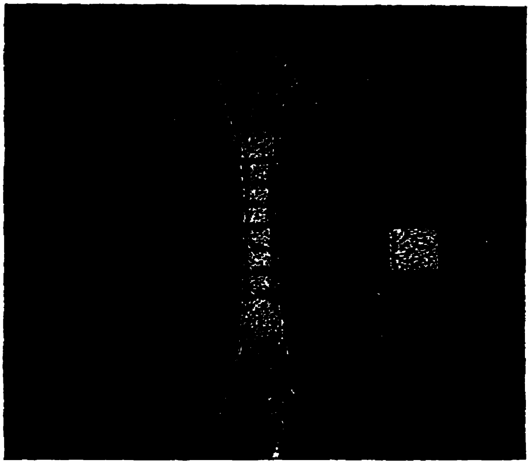
Ultra-Mikrophotographien von Gelatine-Gallerten.

1



1%ige Gallerte, Vergrößerung 750fach, Kardioid;
W. Bachmann

2



2%ige Gallerte, Spalt-Ultramikroskop, in die Nebenfigur rechts ist ein mittleres Quadrat des Kegels doppelt vergroßert wiedergegeben;
W. Menz

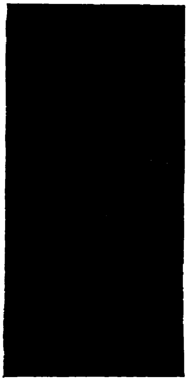
Ultra-Mikrophotographien anorganischer Gallerten.

1

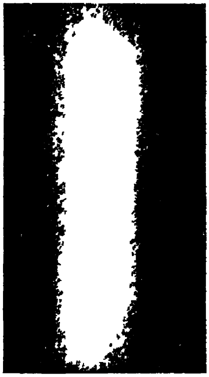


16%ige Kieselsäure-Gallerte nach W. Bachmann

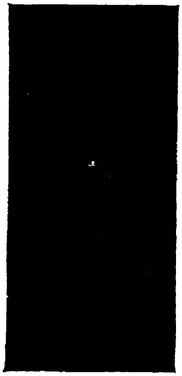
2



3

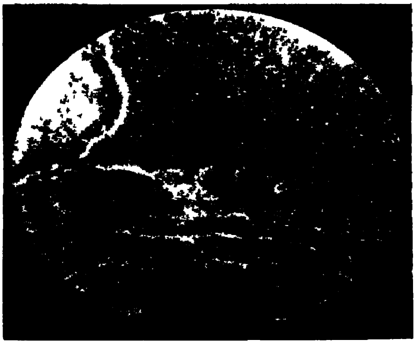


4

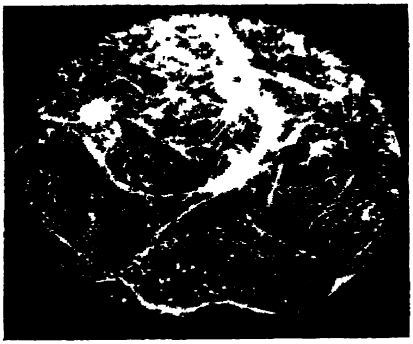


Festes Kieselsaure-Gel, vor, wahrend, nach dem „Umschlag“ nach W Bachmann.

5

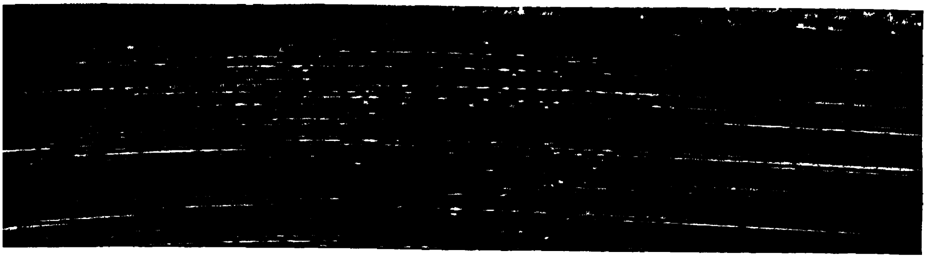


6



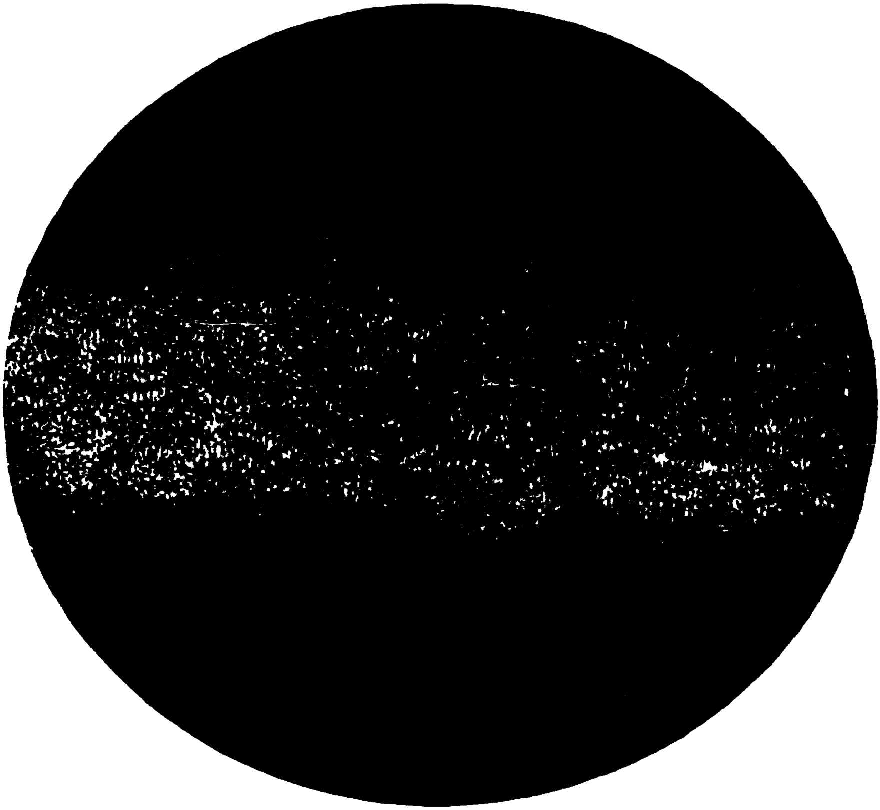
Mikroskopisch undifferenzierbare $BaSO_4$-Gallerten nach P. P. von Weimarn.

1



Ultrabild von Zellulose-Seide.

2



Ultrabild von Viskose-Seide (nach A. Herzog)

.AG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Ultra-Mikrophotographien von Seifen-Gallerten von R. Zsigmondy und W. Bachmann.

1



ent. Natrium-Oleatgallerte, le Erstarrung bei Eisschrank-atur (4—5°), Bildung zahlr. , links oben im Bilde u. rechts Bündel fein „verfilzter“ Faden. 140fach Kardioidkondensor.

2



20prozent. Natrium-Oleatgallerte; langsamer erstarrt (bei etwa 10°): dicke, weniger „verfilzte“ Fäden. Vergrößerung 140fach Kardioid-kondensor.

3



20prozent. Natrium-Oleatgallerte; feines (großenteils submikroskopisches) Fadenwerk; Faden untereinander „verfilzt“. Vergrößerung 40fach Kardioidkondensor

4



5



1 prozent. Natrium-Stereatgallerte; Faden und Nadeln, teilweise „netzartiges“ Geflecht Vergrößerung 140fach. Kardioidkondensor.

6



rozent. Kalium-Palmitatgallerte; lange Faden Nadeln. Vergrößerung 200fach. Konzentrischer Kondensor.

7

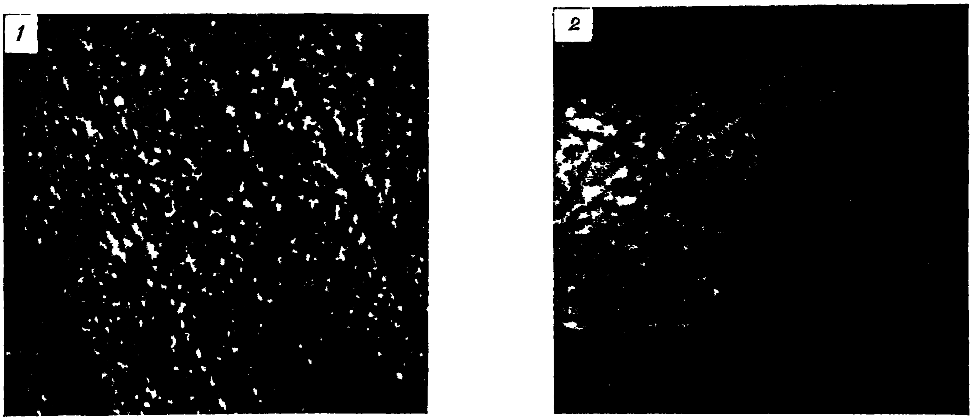


5prozent Natrium-Palmitatgallerte nach wiederholter Schmelzung und Erstarrung Vergrößerung 200fach. Konzentrischer Kondensor.

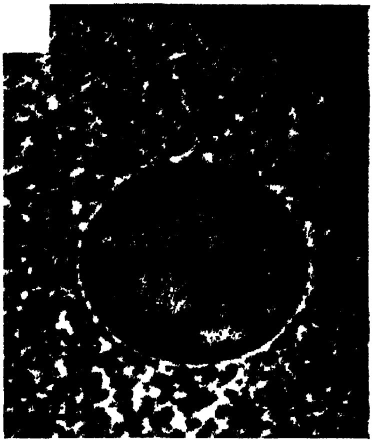
.AG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN



Mikrophotographien einer Gelatinegallerte mit fein gepulvertem Karmin versetzt, in Alkohol geronnen. Die drei Photographien zeigen genau dieselbe Stelle des Praparates a) nach der Gerinnung, b) nach Wiederwässerung (Verschwinden der Struktur), c) nach nochmaliger Gerinnung Die Struktur ist mit allen bei a vorhandenen Einzelheiten wieder hervorgetreten Vergr. 450 Nach O. Bütschli



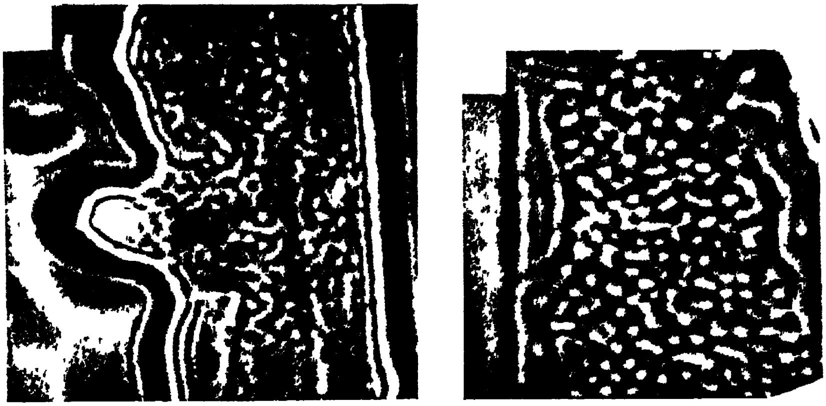
Mikrophotographien der schief gekreuzt streifigen Struktur von Gelatinefäden: 1. nach dem Trocknen in Wasser angequollen und mit Chromsäure differenziert, 2 etwas getrocknet und hierauf gedehnt, ohne weitere Behandlung untersucht in Damarlack Vergr. 790 resp. 179. Nach O. Bütschli.



Mikrophotographie der Struktur von filtriertem Hühnereiweiß, unter Deckglas in Paraffinöl geronnen. Man beachte den „Alveolarsaum“ um die eingeschlossenen Paraffintropfen. Vergr. 2580. Nach O. Bütschli.

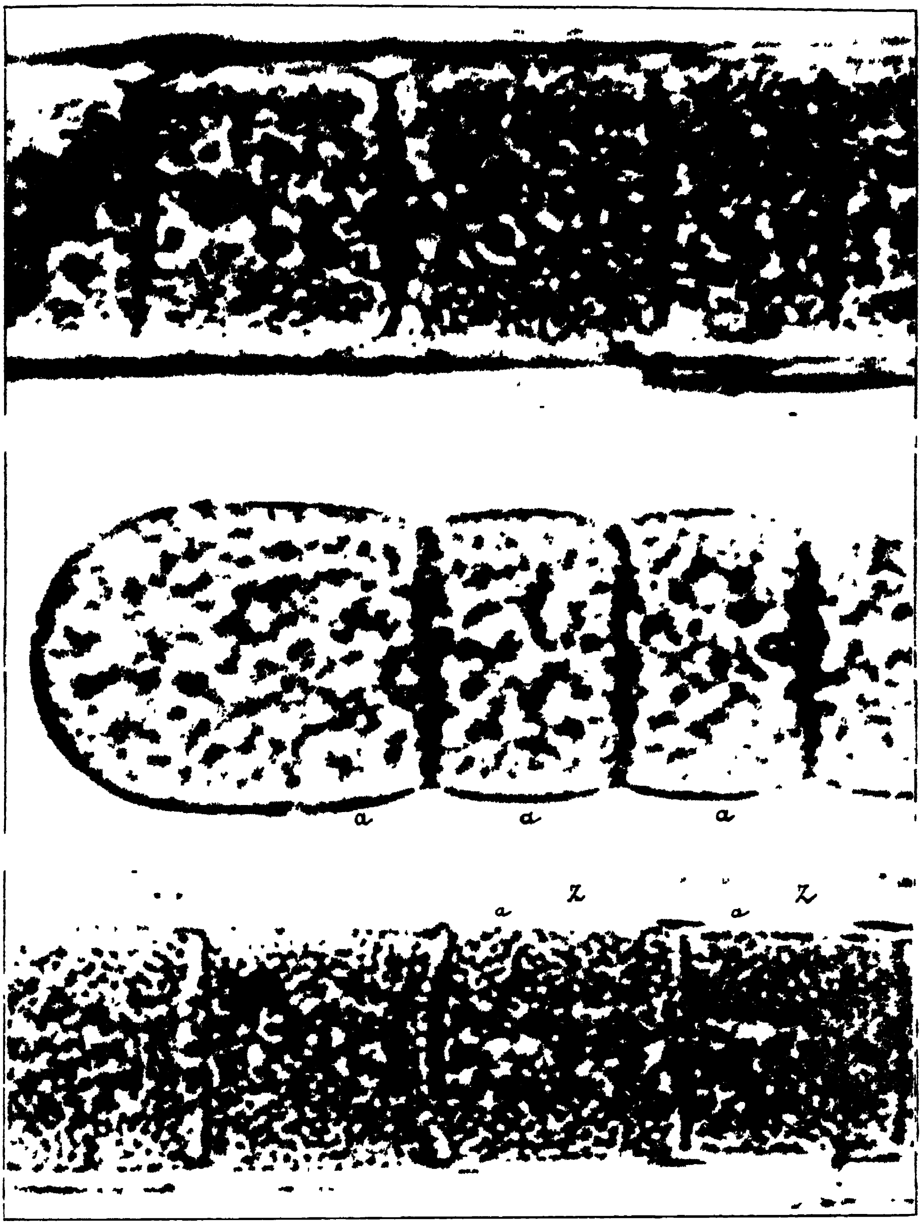


Mikrophotographie der Struktur einer Sphäre von Natriumphosphat, im Stadium beginnender Verwitterung nach O. Bütschli. Vergr. 1380.

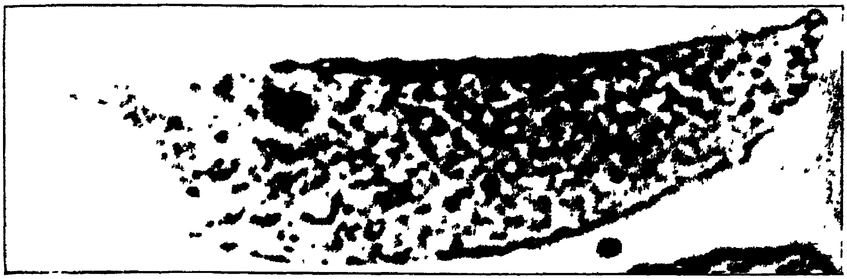


Mikrophotographien der Struktur von Kristallskeletten des Ammoniumchlorids nach O. Bütschli. Vergr. 1380 resp. 1730.

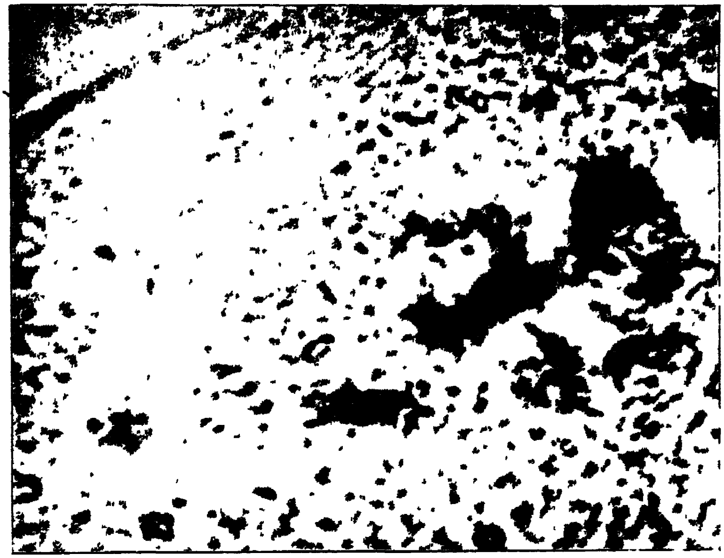
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN.



Wabenstrukturen lebender und abgetoteter Algenzellen, die zwei oberen Bilder stellen lebende Organismen dar (nach O. Butschli).



Mikrophotographie der Struktur des Tabaschirs, mit Olivenol schwach imbibiert, nach O Bütschli.
Vergr. 1970



Mikrophotographie der Struktur des Kieselsauregels, mit Chloroform und Zedernol imbibiert, nach O Butschli
Vergr 1970

a b c



15 %ige Gelatine nach W. Bachmann, geronnen a mit Chromsaure, b und c mit Alkohol. a mikrosk. Bild, b und c ultramikr. Bilder.

die von Komplexen solcher Systeme seien hier kurz an der Hand von Abbildungen besprochen. Auch hier kann bei der unendlichen Mannigfaltigkeit von Beispielen nur eine Auswahl der möglichst typischen Fälle getroffen werden.

Tafel V zeigt die Ultrabilder erstarrter Gelatinegallerten nach W. Bachmann und W. Menz. Auf Fig. 1, das Kardioidbild einer 1%igen Gallerte, wurde schon oben aufmerksam gemacht. Eine dem Ultrabild im Spaltapparat entsprechende Darstellung zeigt Fig. 2 auf Tafel V. Man sieht im lichtstärksten Teil des Kegels deutliche größere Flocken; der mittlerste Teil des Kegels ist in der Nebenfigur in doppelter Vergroßerung noch einmal dargestellt. Wir haben hier also in beiden Fällen Systeme mit ausgesprochen heterogener Struktur vor uns. Eine völlig analoge Struktur zeigt z. B. eine 1 6%ige Kieselsäuregallerte, wie sie als Kardioidbild in Fig. 1 auf Tafel VI dargestellt worden ist. Auch hier sind die größeren hellen Teilchen als Verunreinigung aufzufassen. In allen diesen Fallen handelt es sich um verdünnte Gallerten. Fig. 2, 3 und 4 stellen nun die Ultrabilder im Spaltultramikroskop dar, welche ein konzentriertes glasiges Kieselsauregel ergibt. Und zwar verbildlichen die Figuren gerade die ultramikroskopischen Erscheinungen dieses Kieselsäuregels vor, während und nach dem sogenannten Umschlage, wie er oben S. 46 ff. ausführlich besprochen wurde Zunachst ergibt sich aus den Bildern, daß in konzentrierten Gallerten die ultramikroskopische Heterogenitat wieder abnimmt; hochkonzentrierte Gallerten erscheinen homogen, wie die undifferenzierten Lichtkegel zeigen Dies entspricht offenbar genau den makroskopisch zu beobachtenden Trubungserscheinungen, welche, wie erortert, ebenfalls bei höheren Konzentrationen wieder abnehmen (s. S 46ff.). Daß aus dieser scheinbaren optischen Homogenitat nicht auf eine physische geschlossen werden darf, erscheint einleuchtend, da in der Tat kein Grund angefuhrt werden kann, warum ein in kleineren Konzentrationen grob disperses System bei Vermehrung der dispersen Phase z. B. molekulardispers werden sollte. Es handelt sich vielmehr zunächst wieder um die Konsequenzen der emulsoiden Beschaffenheit dieser Systeme, denen zufolge bei zunehmender Konzentration beide Phasen einander immer ähnlicher werden. Dies wurde bereits bei Besprechung der makroskopischen Trübungsphänomene ausgeführt (S. 52) und

würde durch eine nähere Besprechung der sog. inneren Zustandsänderungen emulsoider Systeme, Gelatinierung und Quellung usw. noch ausführlicher gezeigt werden können[1]). Sodann kommt die auf S. 126 erörterte scheinbare Amikroskopie dicht gelagerter Dispersoide hinzu, welche durch Überdeckung zahlreicher Beugungsscheibchen entsteht. Daß schließlich auch unter diesen Umständen auf optischem Wege die Heterogenität konzentrierter Gallerten nachgewiesen werden kann, wird in dem Paragraphen über die Polarisationserscheinungen erörtert werden.

Weitere Ultramikrophotographien, z. B. anorganischer Gallerten wie der von Bariumsulfat, sind von P. P. von Weimarn veröffentlicht worden; siehe Fig. 5 und 6 auf Tafel VI.

Die Übereinstimmung des allgemeinen Ultrabildes verschiedener Gallerten ist so groß, daß z. B. nach W. Bachmann eine ultramikroskopische Unterscheidung von Gelatine, Agar und Kieselsäure in geeigneten Konzentrationen unmöglich ist.

Neben diesen typischen Gallerten, die sich insbesondere durch eine große Formbeständigkeit und Formelastizität auszeichnen, gibt es nun eine ganze Anzahl von Systemen, die ebenfalls unter geeigneten Bedingungen sehr dispersionsmittelreiche, aber trotzdem relativ formbeständige Zustände annehmen können, und die unter gewissen Vorbehalten ebenfalls zu den Gallerten gerechnet werden. Solche Systeme sind z. B. die Gallerten von Seifen und mannigfaltiger anderer organischer Verbindungen[2]), die bei schnellem starkem Abkühlen konzentrierter Salzlösungen erhältlichen „glasartigen" Gallerten (P. P. von Weimarn) und endlich zahllose Niederschläge, die bei extrem hohen Konzentrationen der Reaktionskomponenten erhalten werden (quarkähnliche Massen z. B. beim Vermischen konzentrierter Eisenchlorid- und Ferrozyankalilösungen usw.). Es sei hervorge-

---

[1]) Siehe z. B. Grundr. d. Koll. 1. Aufl. 1909, S. 325—389.

[2]) Für Seifen siehe speziell R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. 11, 145 (1912); 12, 16 (1913), P. P. von Weimarn, ibid. 11, 239 (1912); 12, 111 (1913); daselbst frühere Arbeiten. Für kompliziertere organische Verbindungen siehe E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 11, 158 (1912); W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. A. 87, 890 (1911); W. Dohle u. B. Rassow, Koll.-Zeitschr. 12, 71 (1912); W. Flade, Zeitschr. f. anorg. Chemie 82, 173 (1913) usw.

hoben, daß sich diese gelegentlich „Pseudogallerten" oder auch nur „Gele" genannten Systeme von den typischen Formen einer Gelatine- oder Kieselsauregallerte in manchen Punkten wesentlich unterscheiden, so daß noch Diskussion über die Frage besteht, ob all diese Systeme mit Recht unter einem Namen zusammengefaßt werden[1]). Die „Pseudogallerten" (P. P. von Weimarn) oder „Kristallgallerten" (Wo. Pauli) sind z. B. fast regelmäßig sehr unbeständig (zum wenigsten in reinem Zustande), sie wandeln sich meist bald in Systeme mit deutlich kristallinischer disperser Phase um unter Verminderung oder Aufgabe der charakteristischen Eigenschaften des gallertartigen Zustandes: nämlich Verminderung oder Aufgabe der hohen Elastizitat, des großen Dispersionsmittel-Bindungsvermögens, der Durchsichtigkeit resp. geringen Trübung und parallel hiermit der submikroskopischen resp. an der Grenze mikroskopischer Auflösbarkeit stehenden Struktur. Ein auch dimensional ultramikroskopisches Stadium ist vielfach — eben wegen dieser raschen Umwandlung — gar nicht zu beobachten, das Dispersionsmittel wird oft nur ganz schwach von dem System festgehalten, so daß es zuweilen nur mit Fließpapier fast vollkommen entfernt werden kann (Bariummalonat-Gele in Methylalkohol nach F. Flade)[2]) usw. Es kann hier an dieser Stelle nicht näher auf die Beziehungen dieser „Pseudogallerten" zu den „echten" Gallerten eingegangen werden[3]), indessen sollen bei der Haufigkeit des Auftretens auch solcher Systeme mit pseudogallertartigen

---

[1]) Siehe die Diskussion P. P. von Weimarn - R Zsigmondy, l c

[2]) Daß hierfür nicht etwa nur die Leichtflussigkeit und Fluchtigkeit des Dispersionsmittels verantwortlich ist, zeigt das Verhalten analoger „echter" Gallerten, z. B. des Kollodiums, in dem das Dispersionsmittel Ather-Alkohol ganz unvergleichlich viel fester gebunden ist

[3]) Diese Tatsache des vorubergehenden, zuweilen „Bruchteile von Sekunden" (E. Hatschek) dauernden Auftretens von gallertartigen Zustanden rechtfertigt besonders deutlich die vielfach vertretene These des Verfassers, nach der die allgemeine Kolloidchemie eine Lehre von den kolloiden Zustanden ist, nicht jedoch eine Lehre von den Stoffen, die gelegentlich kolloide Zustande annehmen können. Es ware offenbar vollig unangebracht, z. B. das deutlich kristallisierende Bariummalonat deswegen ein „Kolloid" zu nennen, weil es unter geeigneten Versuchsbedingungen vorübergehend im Zustand einer Gallerte aufzutreten vermag.

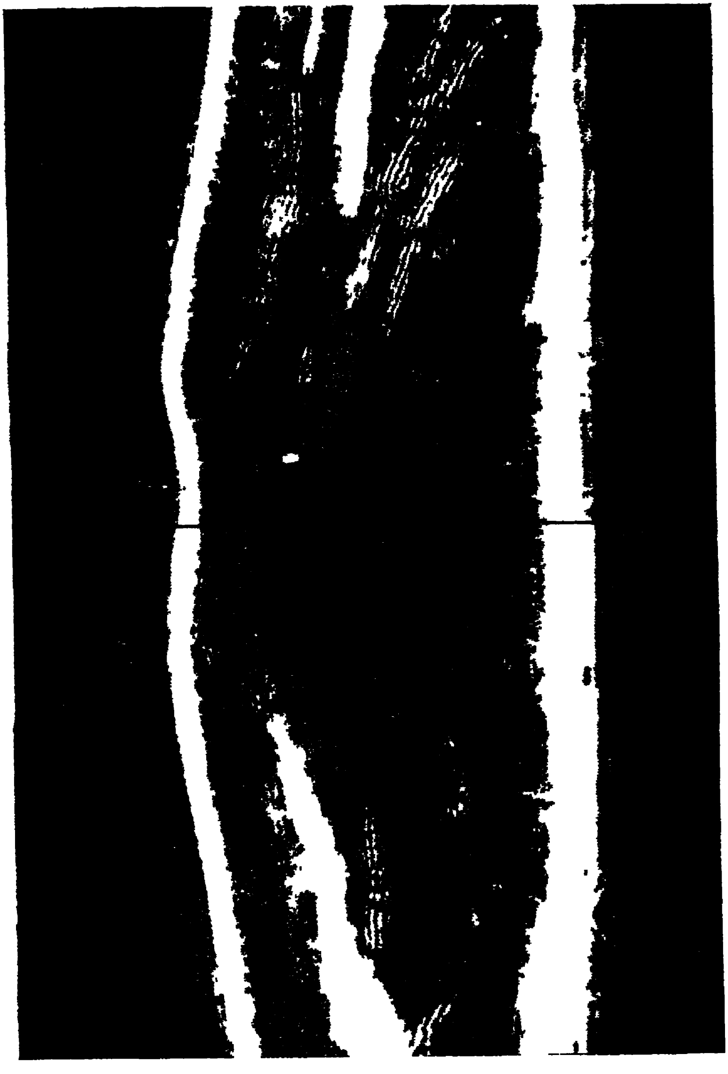
Zuständen auch einige Bilder solcher Systeme gegeben werden. Es sei hervorgehoben, daß P. P. von Weimarn (l. c., daselbst weitere Arbeiten desselben Verfassers) zuerst Systeme dieser Art ultramikroskopisch untersucht hat. Besonders eingehend sind neuerdings Seifenlösungen von R. Zsigmondy und W. Bachmann (l. c.) ultramikroskopisch studiert worden; auf Tafel VIII finden sich einige ausgewählte Ultraphotographien aus der genannten Arbeit dieser beiden Forscher. Zu ihrer Diskussion sei hinzugefügt, daß ganz allgemein der gallertartige Charakter solcher Systeme bei einem mittleren Dispersitätswerte der Strukturen, bei dem sich häufig auch noch stereometrische Besonderheiten wie „Netzstruktur“, „Verfilzung“ usw. erkennen lassen, am ausgeprägtesten erscheint (siehe den folgenden Abschnitt).

Sehr interessante ultramikroskopische Bilder ergeben kompliziertere, in der Regel koagulierte Gele, wie sie z. B. in den natürlichen und künstlichen Gespinstfasern auftreten. Fig. 1 auf Tafel VII zeigt das Ultrabild von sogenannter Paulyseide (Zelluloseseide); Fig. 2 die Ultrastruktur der Viskoseseide (Xanthogenatseide). Fig. 41 (S. 165) zeigt endlich das Ultrabild der natürlichen Baumwolle. Die schönen Photographien sind von A. Herzog (l. c.) aufgenommen worden. Die Bilder zeigen außerordentlich deutliche Ultramikronen, zum Teil in periodischer oder reihenförmiger Anordnung. Eine große Anzahl analoger Bilder finden sich bei N Gaidukow (l. c.).

Von Wichtigkeit für die Deutung dieser Ultrastruktur ist nun die bereits oben (S. 122) erörterte Tatsache, daß es gemäß dem Fraunhofer-Babinetschen Theorem nicht möglich ist, rein ultramikroskopisch zu entscheiden, ob diese z B in koagulierten Gelen erscheinenden Ultramikronen optisch dichter oder, physisch gesprochen, konzentriertere Gelteilchen darstellen, oder umgekehrt optisch dünnere oder verdunntere Stellen des Gels. Es ist mit andern Worten nicht möglich, nur durch ultramikroskopische Betrachtung festzustellen, ob diese Systeme eine körnige Struktur haben, analog etwa wie ein typisches konzentriertes Suspensoid, oder aber eine schaumige resp. wabige Struktur, bei der verdunntere Tröpfchen eingebettet sind in ein physisch wie optisch dichteres Dispersionsmittel. Es ist also ausgeschlossen, nur auf Grund des Ultrabildes zwischen diesen zwei fundamental verschiedenen

Strukturformen zu unterscheiden; in beiden Fällen erscheint das Ultrabild kornig[1]).

Fig 41



Ultra-Mikrophotographie einer nat. Baumwollfaser nach A. Herzog.

[1]) Das Hervorheben dieses Punktes erscheint besonders nötig darum, weil R. Zsigmondy und W. Bachmann (l. c.) aus den Ultrabildern emulsoider Systeme weitgehende Schlußfolgerungen unter Nichtberücksichtigung dieses Umstandes auf die Struktur der Gallerten gezogen haben. Dabei findet W. Bachmann (l. c.) merkwürdigerweise

Schließlich zeigt Tafel D noch die Ultrabilder von Komplexen emulsoider Substanzen, wie sie in den Biokolloiden des lebenden Plasmas, z. B. in Pflanzenzellen, auftreten. Es finden sich gleichzeitig auf der Tafel Abbildungen derselben Objekte bei normaler Hellfeldbeleuchtung; es ist u. a. von Interesse, das wesentlich größere Auflösungsvermögen der ultramikroskopischen Betrachtung zu beachten[1]).

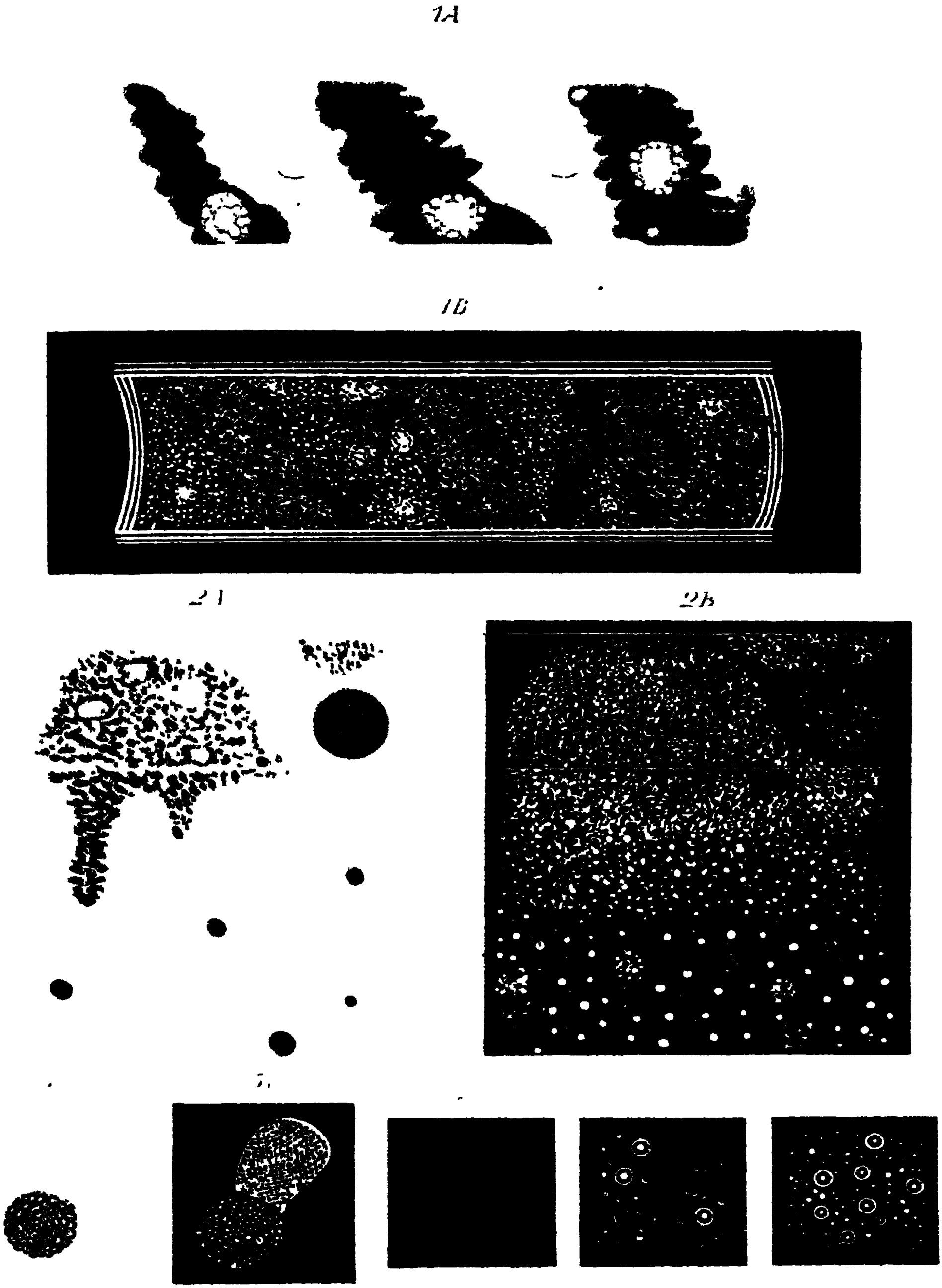
4. Ultramikroskopie von Zustandsänderungen. Wie bereits hervorgehoben ist die Ultramikroskopie der Kolloide nicht nur ein mannigfaltiges Erscheinungsgebiet, sondern gleichzeitig auch eine Methode zum Studium mannigfaltiger kolloidchemischer Vorgänge, insbesondere also der kolloiden Zustandsänderungen. Es ergibt sich nun von selbst, daß eine ausfuhrliche Schilderung der ultramikroskopischen Resultate dieser Prozesse erst dann von Vorteil resp. überhaupt verständlich wäre, wenn vorher eine genügend eingehende Darstellung der übrigen Eigentümlichkeiten dieser Zustandsänderungen gegeben und nachher eine Diskussion der Beziehungen zwischen diesen Änderungen und den sie begleitenden Ultrabildern vorgenommen

---

selber, daß ein Praparat mit mikroskopisch nachweisbarer „Wabenstruktur" unter dem Ultramikroskop „bemerkenswerterweise mehr kornig als wabig aussieht" (l. c. S. 155; vgl. auch Tafel XII). Diese plotzliche „Umwandlung" ist allerdings nicht mehr bemerkenswert bei Berucksichtigung des Fraunhofer-Babinetschen Prinzipes, welch letzteres durch den Bachmannschen Versuch gerade in eklatantester Weise demonstriert wird. Es ist sehr bemerkenswert und zeugt von der außerordentlichen Sorgfalt der Beobachtung, daß auch bei der mikroskopischen Beobachtung feinster Strukturen O. Butschli zu dem Schluß kam, daß „es bei der Kleinheit der Strukturen unmöglich ist, direkt zu entziffern, ob das beobachtete Netzbild einem Schaumgerüst oder einem Wabenwerk entspricht, das mikroskopische Bild muß, wie gesagt, bei der Kleinheit der Strukturen in beiden Fällen dasselbe sein" (O. Bütschli, Unters. u. mikr. Schäume, Leipzig 1897, S. 140). Denn natürlich spielen bei solchen Strukturen die vom Fraunhofer-Babinetschen Prinzip regulierten Beugungserscheinungen auch schon mikroskopisch eine hervorragende Rolle.

[1]) Zur Erläuterung von Farbentafel D sei noch bemerkt, daß die Fig. 1—3 lebende Objekte in zweifacher Betrachtungsweise darstellen, während Fig. 4 A das Fluoreszenzbild einer molekulardispersen alkoh. Chlorophyllosung, Fig. 4 B und C (ultramikroskopische) die Ultrabilder von durch Wasserzusatz kolloid resp. grobdispers entmischten Chlorophyllösungen zeigen.

TAFEL D



AMIKROSKOPIE LEBENDER GEWEBE NACH N. GAIDUKOV.

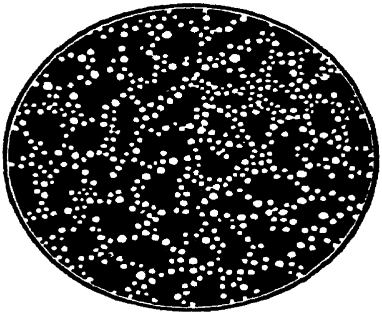
AG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN.

LITH. ANST. V. ADOLF GILTSCH, JENA.

würde. Eine solche vorbereitende Beschreibung z. B. der Koagulations oder Gelatinierungsprozesse würde aber weit über den Rahmen des Buches hinausgehen, und es können daher im folgenden nur einige ausgewählte Bilder und allgemeinere ultramikroskopische Charakteristika kolloider Zustandsänderungen kurz skizziert werden. Im übrigen steht das systematische ultramikroskopische Studium der kolloiden Zustandsänderungen noch in den ersten Anfängen.

Die Koagulation eines Suspensoids, z. B. die Kochsalzfällung eines Goldsols, verläuft in der Regel unter dem Ultramikroskop so, daß zunächst die Brownsche Bewegung — je nach der Konzentration des Koagulators verschieden schnell — abnimmt; die Teilchen bewegen sich träger. Ihr Ultrabild wird größer resp. intensiver leuchtend. In konzentrierten Solen treten zuweilen „Anlagerungserscheinungen“ auf von der Art der in beistehender Figur 42 nach H Siedentopf[1]) wiedergegebenen.

Fig. 42.



Vorstadium der Koagulation bei konzentrierten Goldsolen nach H. Siedentopf

Häufig, jedoch keineswegs mit Notwendigkeit, beobachtet man auch ohne quantitative Bestimmungen (s. w. u.) eine Verminderung der Teilchenzahl, das Resultat der Agglomeration von Submikronen gleicher oder ähnlicher Größenordnung. In andern Fällen, besonders dann, wenn neben individuell erkennbaren größeren Ultramikronen Amikronen vorhanden sind und z. B. dem Ultrabild einen diffus erleuchteten Hintergrund geben, bleibt die Teilchenzahl ungefähr konstant. Nur klart sich nach dem Zusatz des Koagulators der Hintergrund auf; die vorhandenen Submikronen werden größer und heller auf Kosten eben dieser amikroskopischen Systemanteile, die größeren Ultramikronen dienen als „Koagulationskerne“ für die kleineren[2]).

---

[1]) H. Siedentopf, Verh. d. physik. Ges. 1910, S. 25. — Ähnliche farbige Bilder bei koagulierenden Farbstoffgemischen siehe bei E. Raehlmann, Pflügers Arch. 112, 128 (1905).

[2]) Siehe G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 8, 227 (1911); A. Galecki, ibid. 10, 169 (1912) usw.

Bei der Koagulation eines solvatisierten Emulsoids, z. B. einer Eiweißlösung, beobachtet man[1]) unter dem Ultramikroskop in der Regel zunächst eine deutliche Helligkeitszunahme des diffusen Ultrabildes, entsprechend der Verstärkung der makroskopischen Trübung. Dann tritt nach längerer Zeit oder bei genügend größerer Koagulationskonzentration eine Differenzierung des diffusen Bildes ein. In verdünnteren weniger viskösen Kolloiden beobachtet man das Auftreten von Teilchen mit Brownscher Bewegung, die an Zahl und Größe zunehmen, an Beweglichkeit abnehmen und sich schließlich meist zu fetzenartigen „Flocken" zusammensetzen. In konzentrierteren solvatisierten Emulsoiden ist die Helligkeitszunahme bei der Koagulation oft so stark, daß die subjektive Beobachtung lästig wird. Es entstehen verschieden deutlich strukturierte Systeme, die bekanntlich auch mikroskopisch in wabige, maschige, netzartige, kornige usw. Gebilde differenziert werden können[2]).

Von andern für solvatisierte Emulsoide charakteristischen Zustandsänderungen sind speziell die spontanen Gelatinierungsvorgänge ultramikroskopisch näher untersucht worden (W. Menz, W. Bachmann, l. c.). In den für diese Zwecke vorwiegend geeigneten tunlichst verdünnten Lösungen z. B. von Gelatine kann man im Laufe der Zeit resp. bei Abkühlung folgende ultramikroskopische Stadien der Gelatinierung unterscheiden: Diffuser amikroskopischer Lichtkegel, Flimmerbewegung, die sich allmählich auflöst in ein Gewimmel von Submikronen mit fortschreitender, „translatorischer" Brownscher Bewegung, Abnahme der Brownschen Bewegung, „Zitterbewegung" resp. Kryptokinese (J. Amann)[3]), Aufhören der Bewegung, differenzierte Gallerte mit ruhenden Gallertelementen (siehe den vorigen Abschnitt)[4]) Als wesentlicher Umstand ist hierbei die regelmäßige Zunahme der optischen Heterogenität beim

---

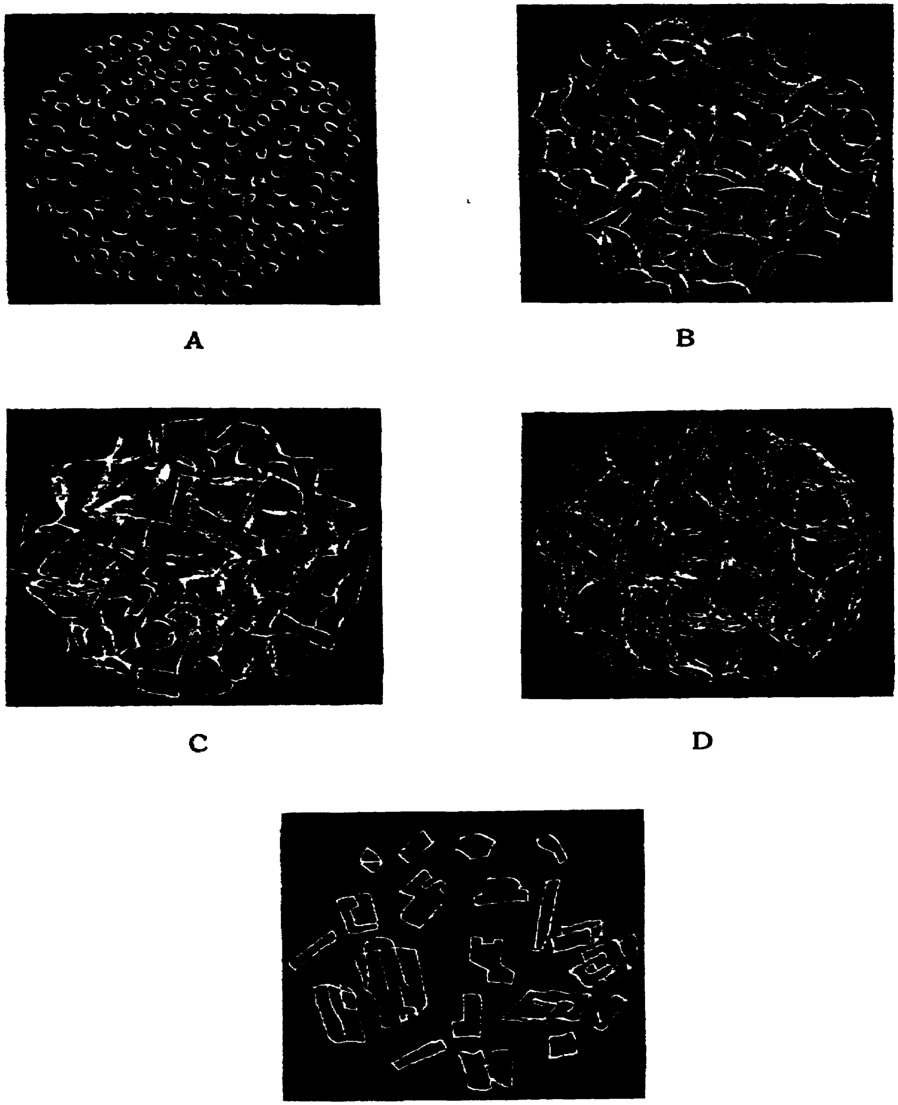
[1]) Obige allgemeine Schilderung entspricht eigenen Beobachtungen.

[2]) Siehe über diese Strukturen S. 171 ff.

[3]) J. Amann, Koll.-Zeitschr. 8, 11 (1911).

[4]) Diese Schilderung entspricht durchaus der vom Verf. bereits 1909 (Grundr. 1. Aufl. S. 348) kurz gegebenen theoretischen Voraussage.

Fig. 43.



Spontane Zustandsanderungen einer Kalium-stereat-Gallerte nach R. Zsigmondy und W. Bachmann; nach ultramikroskopischen Beobachtungen.

Gelatinieren hervorzuheben. Auf Tafel IV und V sind entsprechende Ultrabilder wiedergegeben worden[1]).

Von weitern Zustandsanderungen solvatisierter Kolloide wurde bereits der „Umschlag" der Kieselsäuregallerten oben besprochen und verbildlicht (siehe Tafel VI). Auf Tafel IV Fig. 3 und 4 ist weiterhin der interessante Befund ultramikroskopisch veranschaulicht, gemäß dem ein Emulsoid bei gleicher Konzentration eine ganz verschiedene Struktur besitzen kann, z. B. je nach der Konzentration der Ausgangslösung, durch deren Verdünnung es hergestellt wird. Das aus dem konzentrierteren Ausgangssystem hergestellte Kolloid behält dessen gröbere Struktur noch lange bei (Hysteresis).

Endlich lassen sich noch mannigfaltige komplexe Zustandsänderungen ultramikroskopisch beobachten bei den spontanen Dispersitätsvergröberungen, Desolvatationen, Strukturveränderungen und Kristallisationen, welche die oben als „Pseudogallerten" bezeichneten Systeme durchmachen. So zeigt Textfigur 43 nach R. Zsigmondy und W. Bachmann l. c den spontanen Erstarrungsvorgang (die Gelatinierung) von Kaliumstearatlösungen. Vorausgeht das Auftreten kleinster und kleiner isolierter Ultramikronen, in lebhaftester flimmernder Brownscher Bewegung. Durch ihre Aggregation entstehen immer noch isolierte kleine „Flöckchen", die ihrerseits zu kleinen „gekrümmten Fadchen" auswachsen; dies ist das Stadium, bei dem die Figurenserie 43 beginnt (Figur A) Diese Fadchen wachsen und legen sich zusammen (Fig B und Fig. C), allmahlich ein immer deutlicheres „Maschen"- und „Netzwerk" bildend. Die Netzmaschen verstarken sich

---

[1]) Die Angabe von Wo. Pauli (Fortschritte der Naturw. Forschung, 4, 265, 1912), gemäß welcher die ultramikroskopischen Untersuchungen „einen strukturellen Unterschied von flussiger und starrer Gelatine nicht erkennen lassen", ist also insofern nicht zutreffend, als unzweifelhaft jede bisher ultramikroskopisch beobachtete Gallerte ausgesprochener heterogen erschienen ist als ihr flussiges Ausgangssystem, abgesehen vom Aufhören der Brownschen Bewegung in den erstarrten Systemen usw. Der Umstand, daß die ultramikroskopische Beobachtung a priori überhaupt nicht imstande ist, zwischen der von Wo. Pauli auch für Gallerten angenommenen „freien" oder „kornigen" Struktur (entsprechend der in Solen anzunehmenden Beschaffenheit) und einer Waben- oder Netzstruktur zu entscheiden, ist dabei Wo. Pauli jedenfalls entgangen (s. w. unten im Text).

anscheinend, indem sich viele Fäden längsseits aneinanderlegen (Fig. D)[1]. Ungefähr in diesem Stadium hat das System den Zustand erreicht, in dem seine Gallerteigenschaften am ausgeprägtesten sind. In einem noch späteren Stadium wandeln sich die „Netz"- oder vielleicht auch „Waben"-Wände um in deutliche mikroskopische Kristalle (Fig. E) unter fast völligem Verlust der Gallerteigentümlichkeiten; es entsteht ein grobdisperser Kristallbrei.

Bezüglich des Gebrauchs ultramikroskopischer Methoden zum Studium feinster Niederschlagsreaktionen, u. a. auch zu analytischen Zwecken, vgl. die Arbeiten von W. Biltz und W. Gahl[2]), W. Bottger[3]) usw.

5. Anhang: Mikroskopische Untersuchungen von Gallerten usw.

Es ist mehrfach hervorgehoben worden, daß das eigentliche Gebiet kolloider Dispersionen nicht mehr mikroskopisch zugänglich ist, da definitionsgemäß die Dimensionsgrenze kolloider Teilchen an der Leistungsgrenze des Mikroskops beginnt. Aus dieser offenkundig willkürlichen Festsetzung ergibt sich naturlich nicht ein Fehlen etwa von Ubergangssystemen zwischen mikro- und ultramikroskopisch differenzierbaren Dispersoiden, ebensowenig, wie etwa die ultramikroskopische Bilderzeugung nur auf Objekte unter Lichtwellenlange, nicht aber auf großere anwendbar ist. Ebenso selbstverstandlich wie die Tatsache der Existenz von Ubergangssystemen zwischen mikro- und ultramikroskopisch heterogenen Systemen ist aber auch die Folgerung, daß auch aus den Eigenschaften mikroskopisch differenzierbarer Systeme extrapoliert werden kann auf die Beschaffenheit solcher Gebilde, die z. B. gerade an der Grenze zwischen mikro- und ultramikroskopischer Erkennbarkeit stehen. Der Kolloidchemiker braucht sich z. B. nur daran zu erinnern, in wie vielfacher Hinsicht aus dem Verhalten grober Suspensionen auch auf die Eigenschaften suspensoider Kolloide extrapoliert werden kann,

[1]) Es sei bemerkt, daß bei noch weiterer Ausfullung der „Netzmaschen" nach allen drei Richtungen des Raumes und entsprechend immer weitergehender Einengung des Dispersionsmittels stereometrisch notwendig eine „Wabenstruktur" entsteht.

[2]) W. Biltz und W. Gahl, Nachr. Ak Wiss Gottingen 1904, S. 300.

[3]) W. Böttger, Chem. Ztg. 1912, 1097.

man denke an das Verhalten von Viskositat, Oberflächenspannung, Elektrophorese, Koagulierbarkeit usw. Es besteht kein Zweifel, daß bei der Kontinuität der Veränderungen, welche disperse Systeme bei stetiger Variation des Dispersitätsgrades durchmachen, auch speziell aus dem Verhalten mikroskopisch differenzierbarer Kolloidsysteme vorsichtige Extrapolationen auf das Verhalten verwandter ultra- oder amikroskopischer Systeme berechtigt sind. Zum mindesten hat sich die Fruchtbarkeit dieser Kontinuitätsvorstellungen, wie sie wohl vom Verfasser zuerst 1907 hervorgehoben und in der Folge immer wieder in den Mittelpunkt kolloidchemischer Betrachtung gestellt wurden, auch in andern kolloidchemischen Fragen deutlich erwiesen, wie z. B. die Arbeiten von The Svedberg, S. Odén u. a. zeigen

Es kommt nun hinzu, daß speziell die solvatisierten Kolloide ganz besonders in ihren gröber dispersen Zustanden als Gallerten, Gele, Niederschlage usw. seit längerer Zeit in uberaus eingehender und mannigfaltiger Weise mikroskopisch untersucht worden sind. Es sind vorwiegend die Biologen, die bei ihren Plasmastudien zwangslaufig auch auf die mikroskopische Untersuchung unorganisierter analoger Kolloidsysteme gefuhrt wurden In erster Linie ist hier O. Butschli zu nennen, der in meisterhaften Arbeiten wohl das Maximum gegeben hat von dem, was die mikroskopische Differenzierung gallertartiger Systeme usw heute ermoglichen kann[1]), ferner A. Mayer[2]), A. Fischer[3]), G. Quincke[4]), W. B Hardy[5])

---

[1]) Siehe insbesondere das Hauptwerk · Untersuchungen uber Strukturen, Leipzig 1898, mit Atlas, in welchem die bis zu diesem Zeitpunkt ausgefuhrten Arbeiten zusammengefaßt sind; von neueren Arbeiten speziell Unters. u. Mikrostruktur kunstl. u nat. Kieselsauregallerten, Heidelberg 1900; Archiv f Entwicklungsmechanik 11, 499, 1901 (wichtige kritische Erorterung gegnerischer Ansichten); Sitz. Ber. Ak Wiss. Munchen, 33, 215 (1903) usw , weitere Literatur in den zit. Schriften.

[2]) A. Mayer, Unters uber Starkekorner, Jena 1895; siehe auch die neueste Arbeit koll. Beitr. 5, 1 (1913)

[3]) A. Fischer, Fixierung, Farbung und Bau des Protoplasmas, Jena 1899.

[4]) G. Quincke, Verh. d. Heidelberger Nat. Ver. N. F. 7, 97 (1901); Ann. d. Physik (4) 7, 57, 631, 701 (1902); (4) 10, 478, 673 (1903); 11, 1100 (1903); 12, 1165 (1903).

[5]) W. B. Hardy, Journ. of Physiology 24, 158 (1899).

Es ist völlig unmöglich, im Rahmen des vorliegenden Buches auch nur eine annähernde Übersicht dieser ungemein mannigfaltigen Resultate mikroskopischer Untersuchungen gallertartiger Systeme zu geben; nur einige charakteristische Beispiele können bildlich vorgeführt werden. Die Bedeutung der nachstehenden Figuren ergibt sich aus ihren Unterschriften, so daß auf eine nähere Diskussion derselben verzichtet werden kann. Von Interesse erscheint ein gelegentlicher Vergleich mit den früher gegebenen Ultrabildern.

Allgemein ist nun von den genannten Forschern gezeigt worden, daß bereits das Mikroskop in einer großen Anzahl makroskopisch klarer oder nur leicht getrübter Systeme feine periodische Heterogenitäten aufzudecken vermag. Die Verbreitung solcher periodischer Strukturen ist besonders nach den Untersuchungen von O. Bütschli derartig groß, die Dimensionen der beobachteten Strukturen variieren so stark und nehmen insbesondere so vollkommen stetig ab bis zu mikroskopisch nicht mehr zugänglichen Werten, daß man, wie Bütschli, mit Recht schließen kann, daß „in zahlreichen Fällen scheinbar homogene oder unstrukturierte Körper tatsächlich nicht homogen sind, sondern nur eine so feine Struktur besitzen, daß sie mikroskopisch nicht erkennbar ist" (O. Bütschli, 1900, S. 310.) In der Tat sind, wie die Figuren (auf Tafel X) zeigen, solche mikroskopische Strukturen auch an Kristallen chemischer Verbindungen sowie an Sphärokristallen von Elementen (Schwefelglobuliten) deutlich nachweisbar. Dieser speziell von O. Bütschli und G. Quincke geführte Nachweis der bereits mikroskopischen Heterogenität einer überraschend großen Anzahl von festen Stoffen und speziell Kolloiden[1]) ist jedenfalls das wichtigste Resultat

---

[1]) Dem Verfasser sind natürlich die mannigfaltigen Einwände bekannt, die auf Grund der wellentheoretischen Abbildungslehre von E. Abbé in bezug auf die „Objekt-Unähnlichkeit" der von O. Bütschli beobachteten Strukturen erhoben worden sind. Es sei mit allem Nachdruck hervorgehoben, daß gar nicht die speziellen stereometrischen Deutungen der beobachteten Heterogenität (Waben, Netze usw.) das Wesentliche der Bütschlischen Forschungen darstellen, sondern die von jeder Theorie unabhängige experimentelle Feststellung der optischen periodischen Inhomogenität zahlreicher Gebilde, gleichgültig, welche stereometrische Beschaffenheit die der optischen zugrunde lie-

dieser z. T. außerordentlich mühevollen Untersuchungen; es ist auch dasjenige, welches in der Folge am wenigsten angezweifelt wurde. Betrachtliche Meinungsverschiedenheiten bestehen indessen in bezug auf die physikalische Deutung dieser Strukturen. Es sind die verschiedensten physikalischen Arten von Strukturformen beobachtet worden. Man spricht von „offenen“, „geschlossenen“ Strukturen, von „Waben“, „Netzen“, „Maschen“, „Schäumen“, „Kammern“, Tröpfchen“, „Globuliten“, „Körnern“, „Flocken“ usw. Es ist unmöglich, hier auf diese verschiedenen Strukturtypen einzugehen, ihre Verbreitung, Entstehung usw. zu untersuchen. Beifolgende Figuren und Tafeln zeigen eine Anzahl solcher mikroskopischer periodischer Strukturen; ihre nahere Diskussion wurde weit über den Rahmen des Buches hinausgehen.

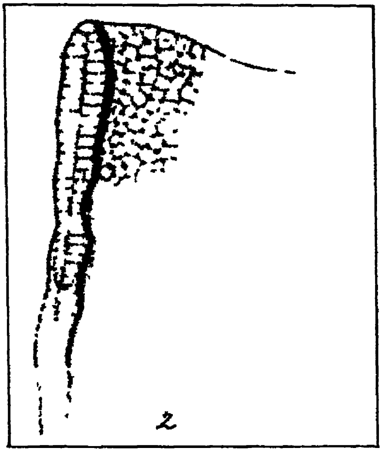
Es ist nun von wesentlichem Interesse, daß manche normalerweise klare Gallerten, wie etwa die von Gelatine oder Kieselsäure, sich mikroskopisch nicht auflosen lassen, wohl aber dies gestatten, falls man sie mit einem wasserentziehenden oder koagulierenden Mittel behandelt. Der Grund fur dieses bemerkenswerte Verhalten liegt nach der Ansicht von O. Bütschli, der sich die heutige kolloidchemische Erfahrung wohl anschließen kann, daran, daß bei diesen stark solvatisierten Dispersoiden der Brechungsunterschied der zwei Phasen unter den gewohnlichen Umstanden nicht genugend groß ist. Mit O. Butschli nimmt u. a. auch der Verfasser in Gallerten das Vorhandensein einer Heterogenitat an, die entweder an der Grenze oder schon selbst im mikroskopischen Dimensionsgebiete liegt. Es entspricht nicht dem Plane des vorliegenden Buches, auf die Berechtigung dieser Konsequenz naher einzugehen[1]), sowie die zahlreichen insbesondere von O. Bütschli und W. B. Hardy erbrachten experimentellen Hinweise fur die Richtigkeit dieser Folgerung hier anzufuhren. Als Gegner dieser Auffassung, welche das Vorhandensein einer

gende physische Heterogenität besitzt. O. Butschli, G. Quincke usw. lieferten den experimentellen Nachweis des Vorhandenseins von allgemein verbreiteten Strukturen verschiedener Art, im Gegensatz z B. zu den vorwiegend spekulativ genommenen Strukturbildern eines Nägeli usw.

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung siehe bei Wo. Ostwald, Grundriß, 1. Aufl. 1909, S. 348 ff.

Struktur ausschließlich als ein sekundäres Resultat von „Gerinnungen“ usw. ansehen, seien insbesondere A. Fischer und Wo. Pauli[1]), in neuerer Zeit zum Teil auch R. Zsigmondy und W. Bachmann, genannt. Hierzu sei hervorgehoben, daß einerseits auch die „Koagulationsprodukte“ kolloider Systeme zweifellos von großem Interesse und von Bedeutung wären für die Erkenntnis ihrer nicht koagulierten Zustände, und daß andrerseits die neuere Kolloidchemie ihr Augenmerk immer mehr

Fig 44.



Wabenstruktur einer Membran aus gefrorener Lösung von Weizenstärke nach O Butschli.

auf sog „innere Zustandsanderungen“ zu richten versteht, d. h. auf solche Variationen speziell des Dispersitatsgrades, die sich ungefahr in dem Gebiet der kolloiden Dimensionen abspielen. An der untern Grenze solcher innerer Zustandsanderungen verlaufen aber gerade die Vorgange z B. der optischen Differenzierung von Gallerten durch vorsichtige Verwendung dehydratisierender Mittel usw. Wie geringfügig resp optisch uberhaupt nicht feststellbar gelegentlich die dabei auftretenden Unterschiede sein können, zeigt Tafel XI (nach O. Bütschli). In den oberen 2 Figuren sind zwei lebende

---

[1]) Siehe die neueste zusammenfassende Darstellung dieses Autors in Fortschritte d. Naturw. 4, 223 (1912).

Algenfäden photographiert, die eine prachtvolle Wabenstruktur zeigen; in der dritten, untern Figur ist ein gleicher Faden abgebildet, der durch Überosmiumsaure abgetötet und dabei „fixiert“ wurde. Außer einer geringfügigen Verstarkung der Struktur im letzten Bild ist keinerlei wesentlicher Unterschied zwischen den drei Bildern festzustellen.

Nur auf folgende Punkte sei in bezug auf die Streitfrage nach der mikroskopischen Struktur „natürlicher“ Gallerten kurz hingewiesen.

Am unverstandlichsten erscheint dem Verfasser der Einwand, daß die Bütschlischen Gerinnungspräparate „künstliche“ Strukturen zeigten im Gegensatz offenbar zu der von einigen Autoren angenommenen „naturlichen“ Strukturlosigkeit der Gallerten Dem Verfasser kommen die einen Präparate so „natürlich“ vor wie die andern. Die Unangemessenheit dieses Gesichtspunktes wurde vermutlich ganz besonders drastisch dargetan werden durch die Untersuchung der milchweißen Gelatinegallerten, welche eine nach Ch. Dhéré demineralisierte Gelatine ergibt (siehe oben S. 30). Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß diese gewissermaßen noch natürlichere Gelatine dieselben Strukturen zeigen wurde wie eine z. B. durch Alkohol „kunstlich“ strukturierte. Der Verfasser kann weiterhin nicht die auch in neuester Zeit noch vertretene Meinung von Wo Pauli teilen, gemäß der die Butschlische Ansicht von einer ausgesprochenen Heterogenitat der Gallerten „scharf gegenuber“ der Ansicht Wo. Paulis steht, gemäß der Gallerten ebenso homogen resp. in struktureller Beziehung genau so beschaffen waren wie die nicht gelatinierten Systeme. Die fruhere Auffassung Wo. Paulis, nach welcher Gallerten ebenso wie ihre Sole homogene Systeme sind, ist von diesem Forscher vermutlich aufgegeben worden angesichts der neueren Entwicklung der Kolloidchemie, die u a zu einer teilweisen Emanzipation vom Phasenbegriff durch die Erweiterung zu einer Lehre von den dispersen Systemen geführt hat[1]) Es handelt sich also vielmehr zunachst darum, festzustellen, ob Sole und Gallerten speziell in bezug auf den Dispersitatsgrad, sowie in bezug auf den Solvatationsgrad wesentliche Verschiedenheiten aufweisen. Die im vorigen Abschnitt geschilderten ultramikroskopischen Untersuchungen zeigen nun zweifellos eine Vergroberung des Dispersitätsgrades bei der Gelatinierung[2]), und ebenfalls kann man mit beträchtlicher Sicherheit auf eine Wasserverschiebung in dem Sinne schließen, daß die während der Gelatinierung entstehenden und zu-

---

[1]) Siehe hierzu Wo. Ostwald, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie, Dresden 1912.

[2]) Wo. Pauli l. c. 1912 zieht in nicht recht verstandlicher Weise gerade den entgegengesetzten Schluß auf keinen strukturellen Unterschied zwischen flüssiger und starrer Gallerte.

sammentretenden lichtstarken Teilchen wasserärmer sind als im amikroskopischen flussigen Stadium. In der Tat demonstriert das ganze ultramikroskopische Bild, beginnend mit dem plötzlichen Auftreten frei beweglicher „flimmernder" Teilchen usw., in deutlichster Weise das Stattfinden einer durchgreifenden Strukturänderung während der Gallertbildung. Es entsprechen dabei diese ultramikroskopischen Bilder der Gelatinierung „reiner" Gallerten auf das auffälligste den mikroskopischen Vorgängen wie sie W. B. Hardy (l. c.) bei mit Alkohol versetzten „fixierten" Gelatinelösungen hat wahrnehmen konnen. In beiden Fallen entstehen zunächst freie Tröpfchen in Brownscher Bewegung, die unter Vergrößerung und Aufgabe der Beweglichkeit sich zu großeren „sekundären" Strukturelementen zusammenlagern. (Auf diese weitgehende Ubereinstimmung zwischen Mikro- und Ultramikroskopie der Gelatinierung sind W. Menz und W. Bachmann (l. c) anscheinend nicht aufmerksam geworden.)

Dem gegenuber scheint aus mehreren Grunden die Frage durchaus sekundär, wie groß die bei dieser Gallertbildung entstehenden Strukturelemente sind und speziell: ob sie die Butschlischen mikroskopischen Dimensionen erreichen. Denn einerseits erscheint es zweifellos, daß die ultramikroskopischen deutlich erkennbaren Gallertelemente, z. B. einer Gelatinegallerte, je nach den Versuchsbedingungen auch die von Butschli geforderten, an der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegenden Werte erreichen konnen (speziell z. B. bei der Dhéréschen Gelatine)[1]. So findet selbst W. Bachmann (l. c.), der sich durchaus nicht den Butschlischen Folgerungen glaubt anschließen zu konnen, bei der Gelatinierung einer 1%igen reinen Gelatinelosung. „Schließlich bemerkte man, daß die Submikronen sich zu einem zusammenhangenden Gefuge zusammenschlossen — — Mit der Zeit wird nun die Differenzierung des Submikronengefüges immer deutlicher, so daß es scheint, als näherten sich die Submikronen der Auflosungsgrenze des Mikroskops. Bald hat man auch den Eindruck, daß viele der in Bildung begriffenen Gallertelemente bereits mikroskopische Dimensionen erreicht haben" (l. c. S. 144) Auf der andern Seite aber ist die von O. Butschli geschatzte Große, z. B. von 0 7 μ fur das Gallertelement, ganz und gar nicht die minimale von diesem Forscher angenommene Dimension Der genannte Forscher hat keineswegs gerade diese Großenordnung seiner Strukturelemente als wesentlich fur den gallertartigen Zustand angesehen. Er betont vielmehr wiederholt, daß die angefuhrten Maße nur die außersten Resultate der mikroskopischen Methode darstellen[2]), und daß durchaus

---

[1]) Es braucht wohl kaum besonders betont zu werden, wie außerordentlich interessant eine ultra- und mikroskopische Untersuchung der Dhéréschen Gelatine wäre.

[2]) „Nur möge hervorgehoben werden, daß, als ich 1892 den Durchmesser der Waben auf durchschnittlich $^1/_2$—1 μ angab, ich

kleinere Strukturelemente moglich waren Darauf, daß über den speziellen Typ der Gallertstruktur (speziell „Waben“ und „Körner“) weder auf ultramikroskopischem noch bei sehr feinen Strukturen auf mikroskopischem Wege entschieden werden kann, ist bereits oben hingewiesen worden.

Modifiziert man also die Paulische Auffassung des gallertartigen Zustandes zu der allgemeineren, daß vollkommen stetige Übergangserscheinungen zwischen grobdispersen (z. B. koagulierten), typisch gallertartigen und flüssigen solvatisierten Kolloiden bestehen, — und hebt man auf der andern Seite die gewohnlich nicht beachtete Tatsache hervor, daß Butschli durchaus auch amikroskopische Gallertelemente für möglich gehalten hat, so besteht tatsächlich kein Gegensatz mehr zwischen beiderlei Auffassungen. Freilich muß dann die Paulische Ansicht nach der physikalischen Seite noch vervollstandigt werden, da aus dem von Wo. Pauli fast allein herangezogenen Moment der Hydratation schwerlich die mannigfaltigen physikalischen Besonderheiten der Gallerten (z. B. ihre mechanischen Eigenschaften einschließlich Hysterese, das Verhalten gegenüber diffundierenden Stoffen je nach Konzentration und Abkühlungsgeschwindigkeit, der ganze zeitliche Verlauf des Gelatinierungsprozesses einschließlich der spontanen Abscheidung des Dispersionsmittels. Syneresis, die Quellbarkeit von Gelatine, nicht aber von Kieselsaure usw.) deduziert werden konnen.

Auch die von W. Bachmann und R Zsigmondy (l c) auf Grund ihrer ultramikroskopischen Befunde gezogenen Schlußfolgerungen stehen keineswegs in dem Gegensatz zu der Butschlischen Auffassung, in welchen die Forscher sie stellen Der Befund, daß die groberen, „sekundaren“ oder Butschlischen Strukturelemente zusammengesetzt sind aus noch kleineren „primaren“ eventuell amikroskopischen Teilchen ist nicht nur durchaus vereinbar mit den Butschlischen Anschauungen, sondern ist von ihm selbst theoretisch angenommen worden „Es steht naturlich frei, eine Porositat der Wande anzunehmen, wobei aber zu beachten ist, daß selbst die starksten Vergroßerungen davon vorerst nichts zeigen Man konnte sich sogar diese Porositat entstanden denken durch einen Aufbau der Wande aus feinsten Globuliten. .“ (O. Butschli, 1896) (Warum dabei die Zsigmondy-Bachmannschen ultramikroskopischen Elemente die „wahren“ Strukturelemente resp „wahrer“ sein sollen als die Butschlischen mikroskopischen, ist dem Verfasser allerdings nicht einleuchtend) Auch der von den genannten Forschern konstruierte Gegensatz zwischen den Anschauungen von C Nägeli und O Butschli ist irrtumlich, da sich Butschlis in fruheren Schriften ausgesprochener Gegensatz zu C Nageli nur auf dessen altere, nicht aber auf seine endgultige Meinung bezog, in seinen spateren Arbeiten findet O. Butschli sogar „eine bemerkenswerte Übereinstimmung“ seiner Ansichten

damit keineswegs denselben nach unten und oben bestimmt limitieren wollte.“ (O. Butschli, 1901, S. 515.)

mit denen von C. Nägeli. — Es soll mit den voranstehenden Bemerkungen selbstverstandlich nicht eine irgendwie vollstandige Diskussion der Theorien des gallertartigen Zustandes, sondern nur eine Anzahl neuer Momente zu der behandelten Frage gegeben werden, zu dem Zwecke, insbesondere die Bedeutung der mikroskopischen Befunde an Gallerten und verwandten Gebilden auch fur das Wesen der definitionsgemaß ultramikroskopischen Kolloide zu betonen. Es sei noch hervorgehoben, daß es vermutlich eine ganze Anzahl verschieden konstruierter Gallerten gibt, von denen z. B. Gelatine das eine Extrem, Kieselsäure ein Zwischengebilde und Seifen resp. „Kristallgallerten" das andere Extrem darstellen. Wie auch R. Zsigmondy und W. Bachmann hervorhoben, ist es durchaus notwendig, diesen Verschiedenheiten bei einer allgemeinen Theorie des gallertartigen Zustandes Rechnung zu tragen Hinzugefugt sei, daß nicht nur verschiedene chemische Spezies von Gallerten, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit einfach verschieden konzentrierte und verschieden alte Gallerten ein und desselben Kolloids gelegentlich fundamentale Unterschiede in ihrem struktuellen Aufbau zeigen werden.

6. Ultramikroskopie kritischer Flussigkeitsgemische und kristallinischer Flussigkeiten.

Vom Verfasser ist seit 1907 mehrfach auf die sehr enge Verwandtschaft zwischen kritischen Flussigkeitsgemischen und emulsoiden Kolloiden hingewiesen worden, so daß auch die Frage nach der Ultramikroskopie dieser Systeme von Interesse erscheint. Das Interesse an einer eventuellen ultramikroskopischen Auflosbarkeit der kritischen Trubungen ist um so großer, weil die heterogene resp. allgemein disperse Beschaffenheit dieser Systeme, d h ihre Zusammensetzung entsprechend dem Schema Fl + Fl, von einigen Forschern als den Gesetzen des Gleichgewichts und der Thermodynamik widersprechend geleugnet wurde, wobei wie gewohnlich ubersehen wurde, daß das Vorhandensein eines überaus großen Betrages von Oberflachenenergie in diesen Systemen eine ganz spezielle, von der ublichen abweichende gleichgewichtstheoretische und thermodynamische Behandlung notwendig macht. Die allgemeine Einreihung dieser kritischen Flussigkeitsgemische unter die dispersen Systeme, wie sie der Verfasser seit 1907 vertreten hat, beseitigt das ganze Problem: Heterogenitat oder Homogenitat Denn es kommt nur auf die Anzahl und die Auswahl der Eigenschaften an, deren sprungweise Anderung man zu dem Begriff z. B. der physischen Heterogenitat zusammenfaßt, um ein

und dasselbe System sowohl als homogen oder auch als heterogen charakterisieren zu können. Aus mehr psychologischen als erscheinungsgemäßen Gründen pflegt man speziell aus der optischen Diskontinuität auf die gleichzeitige Diskontinuität auch anderer physikalischer Eigenschaften z. B. der Masse zu schließen und aus der optischen Diskontinuität auf eine sog. „körperliche" oder physische zu schließen. Daß dies oft willkürlich und keineswegs immer zutreffend ist, beweisen z. B. die sogenannten Linienspektren, in denen einer Diskontinuität optischer Größen keineswegs eine physische Heterogenität im gewöhnlichen Sinne des Wortes entspricht. Umgekehrt ist z. B. von M. von Smoluchowski aus der primären Annahme von dispersen Variationen der Dichte im kritischen Gebiete auch auf eine optische Diskontinuität geschlossen, und umgekehrt aus diesen Dichtedifferenzen die optischen Erscheinungen erklärt worden usw.[1]).

Die erste ultramikroskopische Untersuchung kritischer Flüssigkeitsgemische von Chr. Fuchtbauer[2]) mit dem Spaltultramikroskop ergab nur einen intensiven undifferenzierten Lichtkegel. Wie dieser Forscher sehr richtig hervorhebt, kann hieraus nicht geschlossen werden, daß die Teilchen unterhalb der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen, sondern nur, daß die Teilchen anscheinend enger zusammenliegen als etwa $^1/_{10}$ Lichtwellenlänge. Neuere Untersuchungen von W. von Lepkowski[3]) mit dem ca 20mal lichtstärkeren Kardioidultramikroskop an kritischen Amylen-Anilingemischen (kritische Temperatur 14 5—14.2° bei ca 46 Mol Anilin) haben indessen (wenigstens für den genannten Fall) den Lichtkegel auch zu differenzieren vermocht. Nähert man sich z. B der kritischen Temperatur von oben herab durch Abkühlung, so sieht man schon beträchtlich vor Erreichung des kritischen Punktes ein graues diffuses Feld mit heller Mitte. Je weiter die Abkühlung fortschreitet, um so heller wird die Mittelzone, und bei einem bestimmten Punkt, nahe vor dem kritischen, erscheint das Gesichtsfeld auf einmal als eine nicht mehr ruhige, sondern lebhaft bewegte, flimmernde Masse, in der jedoch noch keine getrennten Partikel zu sehen

[1]) Siehe hierzu Wo. Ostwald, Ann. d. Physik 36, 848 (1911).
[2]) Chr. Füchtbauer, Z. f. physik. Chem. 48, 552 (1904).
[3]) W. von Lepkowski, Z. f. physik. Chem. 75, 608 (1910).

sind. Das Flimmern wird immer intensiver, man erkennt, wie die Submikronen, obschon sie nicht von scharfen Konturen gegeneinander abgegrenzt sind, mit kolossaler Geschwindigkeit sich bewegen und gegeneinander stoßen. Dies Bild entspricht dem kritischen Punkt, denn unmittelbar darauf treten plötzlich große lichtstarke Teilchen, die zu leuchtenden Kreisen auswachsen, hervor. Dies sind die Tropfchen, welche dem System nach Uberschreitung des kritischen Punktes die milchartige Trübung erteilen[1]. — Beim Wiedererwärmen treten analoge Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf.

Sehr merkwürdige Erscheinungen an Flüssigkeitsgemischen, die sich nicht im kritischen Gebiet befinden, hat sodann J. R. Carracido[2]) beobachtet. Er fand, daß Gemische von Glyzerin und Wasser bei bestimmten mittleren Konzentrationen (ca. 50—90 % Glyzerin) ultramikroskopisch heterogen waren, und zwar nahm die Zahl der beobachteten Teilchen ab sowohl bei hohern als auch bei niederen Gehalten an Glyzerin. Würde es sich um zufällige Staubteilchen handeln, so wäre nicht recht einzusehen, warum die genannte merkwurdige Konzentrationsfunktion der optischen Heterogenitat auftreten sollte. Wohl aber ergeben sich ganz bemerkenswerte Folgerungen von vielleicht sehr wesentlicher Tragweite, falls man berucksichtigt, daß bei den genannten mittleren Konzentrationen bei Flussigkeitsgemischen sehr haufig auch Anomalien anderer physikalischer Eigenschaften, z. B der innern Reibung, der Oberflachenspannung, der Kompressibilitat usw. auftreten. Dies gilt speziell fur die Mischungen von Alkoholen mit Wasser, zu denen ja auch Glyzerin gehort, eine Viskositatsuntersuchung speziell des Gemisches Glyzerin—Wasser hat der Verfasser in der Literatur allerdings nicht finden konnen[3]. Eine eingehendere ultramikroskopische wie parallele viskosimetrische Untersuchung dieser und analoger Falle ware offenbar von allergroßtem Interesse fur unsere Kenntnis des „mole-

---

[1]) Als besonders bemerkenswert ist, wie schon W. Bachmann bemerkt, die weitgehende Analogie zwischen diesen Entmischungsvorgängen und der Ultramikroskopie der Gelatinierung hervorzuheben (siehe S. 168, ferner Grundr. 1. Aufl. 1909, S. 348).

[2]) J. R. Carracido, siehe Ref. in Chem. Ztg 32, 711 (1908).

[3]) Siehe die Zusammenstellung der Viskositatsanomalien binarer Flussigkeitsgemische bei R. Kassel, Diss. Leipzig 1910.

kularen Baus" solcher Flussigkeitsgemische. Die auffallige Parallelitat zwischen Viskosität, optischer und physischer Heterogenitat, welche wir sowohl bei kritischen Flussigkeitsgemischen als auch emulsoiden Kolloiden (ubrigens auch bei kristallinischen Flussigkeiten, siehe weiter unten) tatsächlich schon kennen (siehe Grundr. 3. Aufl. S. 220, ferner Koll.-Zeitschr. 12, 213 (1913) usw.), legt den Gedanken nahe, daß die molekulare Assoziation in derartigen Flussigkeitsgemischen solche Werte erreichen kann, daß auch eine optische und physische Diskontinuitat auftritt. Ubrigens wäre hier auch eine quantitative Bestimmung des Tyndallichtes solcher Mischungen zu empfehlen[1]).

Ganz analoge Erwägungen wie die oben angedeuteten über die disperse Beschaffenheit kritischer Flüssigkeitsgemische gelten auch für die kristallinischen Flussigkeiten. Auch hier ist die bekannte Streitfrage: homogen oder heterogen gegenstandslos, da es ganz darauf ankommt, welche Diskontinuitaten man zum Begriff der Heterogenität zusammenfassen will[2]). Die ersten ultramikroskopischen Untersuchungen kristallinischer Flussigkeiten hat wohl P. P. von Weimarn[3]) angestellt. Mit einem Platten-Ultrakondensor von C. Reichert untersuchte er Para-Azooxyanisol und Cholesterylpropionat wahrend des Auftretens der flussig kristallinischen Phase beim Abkuhlen. Speziell das letztere Präparat bot bemerkenswerte Erscheinungen. Es erscheint in der Nähe des „kritischen" Punktes ultramikroskopisch zunachst ein bläulichweißer undifferenzierter Lichtschein Allmählich wird die Trubung stärker, nimmt eine bläulichgrune Färbung an und zeigt sich bei aufmerksamer Betrachtung als zusammengesetzt aus einer uberwältigend großen Zahl feinster, dicht aneinander gelagerter Teilchen. Dieses Stadium wahrt nur kurze Zeit, es

---

[1]) Man erinnert sich hierbei an den Versuch von E. Hayes-U S. Pickering (U. S. Pickering, Ber. d. d. chem. Ges 24, 3639, 1891) uber die Durchlassigkeit der Tonzellen fur Wasser, Alkohol und ihre Gemische: Die reinen Komponenten dringen leicht hindurch, nicht jedoch ein Gemisch von ca. 57% Alkohol. (Bei T. B Robertson, Physik. Chem. d. Proteine, Dresden 1912, S. 106, steht „Propylalkohol", in der Originalarbeit ist nur von „Alkohol", d h Athylalkohol die Rede).

[2]) Siehe Wo Ostwald, Koll.-Zeitschr 8, 269 (1911).

[3]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 59 (1909).

tritt dann Aggregation zu größern Komplexen und schließlich Kristallisation ein. Analoge Beobachtungen machten G. Wulff, F. Stumpff u. a.[1]). Die Erscheinung erinnert offenbar stark an das ultramikroskopische Bild der Entmischung kritischer Flüssigkeitsgemische resp. an das der Gelatinierung.

7. Ultramikroskopie von Farbstofflösungen. Eine besonders interessante Klasse von Dispersoiden, die sowohl emulsoide wie suspensoide, hoch- wie kolloid- und grobdisperse Vertreter hat, ist die der Losungen organischer Farbstoffe. Sie wurden ultramikroskopisch untersucht von E. Raehlmann[2]), L. Michaelis[3]), R. Zsigmondy (l. c. 1905), L. Pelet-Jolivet[4]) und Mitarbeiter, A. Mayer[5]) und Mitarbeiter, W. M. Baylißß[6]), R. Höber und F. Klempner[7]), Wm. Harrison[8]), Wo. Ostwald[9]) u. a. Es ergibt sich eine große Mannigfaltigkeit ultramikroskopischer Bilder, die in Anlehnung an L. Michaelis ungefahr folgendermaßen charakterisiert werden kann.

A. Es gibt optisch total auflosbare Farbstoffe, d. h. solche, die selbst bei starkster Verdunnung aus Submikronen zusammengesetzt sind. Neben solchen Farbstoffen in rein waßriger Losung gehoren hierzu Systeme in nicht rein waßrigem Dispersionsmittel, z. B. Fuchsin in Anilinwasser, Scharlach in verdunntem Alkohol, Fuchsin, das in heiße gesattigte NaCl-Losung gebracht und dann abgekuhlt wurde usw Ferner

---

1) Siehe die auf S 61 Anm. 2 zitierte Literatur

2) E Raehlmann, Ophthalm. Klinik 1903, No 16, Ber d d physik Ges. 5, 330 (1903); Physik Zeitschr. 4, 884 (1903), Pflugers Arch f. Physiol. 112, 128 (1906).

3) L. Michaelis, D med. Wochenschr. 1904, No 42, Virchows Arch. 179, 195 (1905).

4) L. Pelet-Jolivet und A. Wild, Koll-Zeitschr 3, 174 (1908) Theorie des Farbeprozesses, Dresden 1910

5) A. Mayer, G Schaeffer und E Terroine, Compt rend 145, 918 (1907), Ref Koll-Zeitschr. 2, 310 (1908).

6) W. M. Bayliß, Proc Roy. Soc. London 81, 269 (1909); Koll.-Zeitschr. 6, 23 (1910).

7) R. Hober und F. Kempner, Bioch. Zeitschr. 11, 105 (1908); 20, 56 (1909), z. T. in physiolog Kochsalzlösung untersucht.

8) Wm. Harrison, Koll.-Zeitschr. 10, 45 (1912).

9) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 10, 97, 132 (1912).

gehören hierzu viele Farbstofflösungen, denen Neutralsalze in größeren Mengen, insbesondere aber auch Säure oder Alkali zugesetzt worden sind (viele sog. Indikatorfarbstoffe; siehe Wo. Ostwald, l. c.).

B. Es gibt ultramikroskopisch partiell auflösbare Farbstoffe, d. h. solche, bei denen sowohl ein diffuser Lichtkegel als auch deutlich Ultramikronen wahrgenommen werden können. Ferner gehören hierher die konzentrationsvariablen Farbstofflösungen, d. h. solche, bei denen erst bei höheren Konzentrationen ein deutlicher Lichtkegel oder individuelle Teilchen wahrgenommen werden können, z. B. Fluoreszein. Es ist anzunehmen, daß die ultramikroskopisch sichtbare disperse Phase in einem Gleichgewicht mit der undifferenzierbaren oder amikroskopischen zweiten molekulardispersen Phase steht, ein Gleichgewicht, das sich mit der Konzentration und ebenfalls auch mit der Temperatur verschiebt (entsprechend den Ausführungen des Verf. in Grundr. 3. Aufl. S. 39 ff).

C. Es gibt endlich ultramikroskopisch völlig unauflösbare Farbstoffe, d. h. solche, welche auch keinen diffusen Tyndallkegel zeigen, mit andern Worten optisch leer sind. Solche Farbstofflösungen können häufig fluoreszieren.

Folgende Tabelle (10) gibt eine ausgewählte Zusammenstellung von Beispielen für diese drei Klassen von Farbstoffen. Von Interesse ist ein Vergleich des ultramikroskopischen Verhaltens mit dem dialytischen Verhalten der Farbstofflösungen (siehe die zusammenfassende Tabelle auf S 281 des Grundr. 3. Aufl. des Verf.). Es ergibt sich im allgemeinen insofern eine Übereinstimmung, als ultramikroskopisch total auflösbare Farbstoffe auch nicht zu dialysieren pflegen (Spalte A). Diese Regel darf indessen nicht umgekehrt werden, insofern als es Farbstoffe gibt, die trotz optischer Leere oder bei nur partieller Auflösbarkeit nicht zu dialysieren imstande sind (Trypanrot, Alkaliblau). Dies erscheint plausibel bei Berücksichtigung des oft erwähnten Umstandes, daß optische Homogenität keineswegs begleitet sein muß von physischer oder körperlicher Homogenität.

Aus den Notizen in Tab. 10 geht ferner hervor, daß die Zuordnung einzelner Farbstoffe zu den aufgestellten drei Klassen zuweilen zweifelhaft ist, resp. daß verschiedene Untersucher vermutlich verschieden disperse Präparate unter den Händen

Tab 10

Ultramikroskopie von Farbstofflösungen in rein wäßrigem Medium.

A. Total auflosbar	D		B Partiell auflosbar, ev konzertrations- und temperaturvariabel.	D		C Nicht auflosbar, praktisch optisch leer	D	
Anilinblau	sehr wenig	Michaelis, Hober	Chrysoidin	+ +	Pelet und Wild.	Toluidinblau .	+ +	Michaelis.
			Naphtolgelb	+ +	Raehlmann.	Methylenblau .	+ +	Michaelis; Pelet und Wild.
Azoblau . . .	—	Höber.	Auramin	+ +	Raehlmann.			
Kongoblau .	—	Raehlmann, Wo. Ostwald	Safranin	+ +	Pelet und Wild; nach Wo. Ostwald zu A gehorig.	Eosin . . .	+ +	Michaelis; Pelet und Wild.
Nilblau	mäßig rasch	Wo. Ostwald				Fuchsin . . .	+ +	Pelet und Wild; nach Michaelis zu B gehörig.
			Methylviolett	+ +	Raehlmann; Michaelis, Pelet und Wild; nach Wo. Ostwald praktisch zu C gehorig.			
Indigo .	—	Raehlmann; Wo Ostwald.				Säurefuchsin .	+ +	Höber; Wo. Ostwald.
Alizaringrün G	etwas	Wo Ostwald.						
Echtrot B . .	mäßig rasch	Wo Ostwald.				Malachitgrün .	+ +	Pelet und Wild; nach Raehlmann und Wo. Ostwald zu B gehörig.
			Rhodamin .	+ +	Pelet und Wild.			
Bayrisch Blau .	?	Michaelis; Hober	Neutralrot	+	Michaelis; nach Wo. Ostwald zu A gehorig.			
Indulin .	?	Michaelis.				Alizarinblau .	+	Wo. Ostwald.
Violettschwarz	?	Michaelis						
Nigrosin	?	Höber.	Kristallponceau . .	+	Pelet und Wild	Hochster Neublau . .	'	Raehlmann.
Alkaligrün .	?	Wo. Ostwald.	Kristallviolett	+	Pelct und Wild, Wo. Ostwald (unveröffentlicht).	— — — —	—	— — — — — —
Carbaxolgelb	?	Pelet und Wild				Alkaliblau . .	—	Pelet und Wild; nach Raehlmann zu B gehörig.'
Oriolgelb .	?	Pelet und Wild.	Orange II	+	Pelet und Wild			
Nilblau .	langsam	Wo Ostwald, nach Michaelis gibt es prakt. opt. leeres N	Biebricher Scharlach .	+	Raehlmann.			
			Methylgrün	+	Wo. Ostwald.			
			— — — —	—	— — — — — —			
			Trypanrot .	—	Hober.			

In der Spalte „D" ist das dialytische Verhalten der Farbstoffe gekennzeichnet; + bedeutet mäßig starke, ++ starke und schnelle, — gar keine Dialyse

gehabt haben. Diese Verschiedenheit beruht zunächst auf der wechselnden Beschaffenheit der im Handel erhältlichen Farbstoffe, insbesondere auch auf dem wechselnden Gehalt an Fremdstoffen, insbesondere an Salzen. In der Tat hat die sorgfältige Untersuchung einiger Spezialfälle gezeigt, daß die Wirkung solcher Beimengungen, überhaupt die von Elektrolyten auf den Dispersitätsgrad der Farbstoffe unter Umständen ganz enorm ist. So finden sich z. B. für Kongorot die ultramikroskopischen Angaben: Typisch kolloid, zahlreiche Teilchen usw. (L. Pelet und A. Wild), hochdispers, schwacher diffuser Kegel (Wo. Ostwald) und schließlich: praktisch optisch leer (W. M. Bayliß). Der letztere Forscher hat nun (l. c.) gezeigt, daß man praktisch optisch leeres Kongorot nur erhalten kann bei peinlichstem Ausschluß jedes Elektrolyten, einschließlich der Kohlensäure der Luft, welch letztere überraschend kräftig koagulierend wirkt, d. h. zunächst den Dispersitätsgrad verringert. Speziell Säuren und Basen haben weiterhin oft einen überaus starken Einfluß auf das Ultrabild von Farbstofflösungen (Wo. Ostwald); über die Beziehungen dieser Tatsache zu den Erscheinungen der Farbumschläge der Indikatorfarbstoffe (vgl. die zit. Arbeit des Verf., sowie weiter unten Kap. 9). Allerdings ist auf der andern Seite zu beachten, daß z. B. die färberischen und indikatorischen Eigenschaften mancher dieser Stoffe an die technischen Reinheits- resp. Unreinheitsbedingungen geradezu gebunden zu sein scheinen, insofern als mehrfach gereinigte, z. B. umkristallisierte Farbstoffe, völlig andere Eigenschaften erhalten können[1]).

[1]) Ein gutes Beispiel ist das Helianthin. Das technische (käufliche) Präparat ist nach den Versuchen des Verf. (l. c.) in „neutralem" Medium sehr reichlich löslich, ultramikroskopisch fast leer, wird aber sowohl durch Säurezusatz als auch durch Alkali von Orange nach Rot resp. Rosa übergeführt, wobei in beiden Fällen das Ultramikroskop bei genügender Konzentration der Komponenten eine Koagulation zeigt, die nach einigem Stehen auch makroskopisch durch Trübung sichtbar zu werden pflegt. Bei einem mehrfach umkristallisierten, sehr reinem Präparat, das der Verf. Herrn Dr. Lifschütz resp. Herrn Geheimrat A. Hantzsch verdankt, fanden die Farbänderungen nicht nur bei ganz andern Konzentrationen der Zusätze statt, sondern unterschieden sich auch qualitativ erheblich von dem käuflichen Präparat. Durch Alkali fand keine Rotfärbung statt; im Gegenteil entfärbte sich die Lösung. Umgekehrt trat bei

Sodann ist aber zu bemerken, daß es gar nicht verwunderlich ist, wenn ein und derselbe Farbstoff in verschiedenen Proben und bei relativ kleinen Änderungen der Versuchsbedingungen verschiedene Ultrabilder gibt, insbesondere also in verschiedenen Dispersitätsgraden (und Solvationsgraden) auftritt. Denn entsprechend der im vorliegenden Buche durchgehend vertretenen Anschauung, gemäß welcher der kolloide Zustand nicht spezifisch ist für Stoffe bestimmter Zusammensetzung, wie etwa der radioaktive, kann auch ein und dasselbe chemische Farbstoffindividuum in verschiedenen Dispersitätsstufen auftreten. Im Gegenteil ist dies Verhalten sogar zu erwarten, wenn man berücksichtigt, von wie vielen und oft schwer kontrollierbaren Faktoren bereits die Entstehung nicht molekular disperser Systeme abhangig ist. Es ist kein Grund namhaft zu machen, warum nicht etwa wie kolloides Gold, oder besser noch, wie Eiweißstoffe, auch Farbstoffe in verschiedenen Dispersitatsstufen auftreten sollen.

Wegen besonderer interessanter Einzelheiten bei diesen Dispersitatsvariationen von Farbstoffen sei auf die Arbeit von E. Raehlmann (l. c.), speziell auf die dort beiliegende Farbentafel verwiesen Als besonders interessant sei hervorgehoben, daß auch bei der Koagulation von Farbstoffen, z B. bei der gegenseitigen Koagulation mehrerer untereinander, vor der Ausbildung grober Flocken eigenartige regelmaßige Gruppierungen der Teilchen auftreten, von der Art, wie sie bei kolloidem Gold auf S 167 wiedergegeben sind

8. *Ultramikroskopie fester Kolloide.* Feste Kolloide gehoren zu den frühesten Untersuchungsobjekten der Ultramikroskopie überhaupt. An den durch kolloides Gold ge-

---

Saurezusatz statt der normalen schwachen Rosafarbung ein kraftiges Rot auf, das aber erst bei sehr hohen Saurekonzentrationen ein ultramikroskopisch deutlich differenziertes Bild ergab. Bemerkenswert war ferner die sehr geringe Loslichkeit des reinen Praparates (< 0 01 %). — Es ergibt sich aus diesen Ausfuhrungen, daß in diesem Falle das „chemisch reine“ Praparat z. B. zu Indikatorzwecken ungeeignet ist, resp. sich so völlig verschieden zu dem kauflichen fur diesen Zweck benutzten Stoff verhalt, daß es gar nicht mit ihm verglichen werden kann.

färbten Rubingläsern haben H. Siedentopf und R. Zsigmondy die wichtigsten Beobachtungen in ihrer grundlegenden Arbeit (l. c.) angestellt (siehe auch R. Zsigmondy l. c. 1905). Weitere Untersuchungen von H. Siedentopf[1]) beziehen sich auf das durch kolloide Alkalimetalle gefarbte Steinsalz. Auf Farbentafel E sind farbige Ultrabilder solcher künstlich und natürlich gefärbter Steinsalzproben dargestellt. Über Einzelheiten belehrt der Text der Tafel. Bemerkenswert ist insbesondere die reihenweise, im naturlichen Steinsalz dazu noch im bestimmten Winkel orientierte Anordnung der Ultramikronen.

Ultrabilder von gefärbtem Flußspat, von Losungs- und Atzungsfiguren von Kristallen[2]), von auf Glasoberflächen zerstaubten resp. chemisch deponierten feinen Metallniederschlägen (Silberspiegel), von Jodsilberniederschlägen usw. haben A. Cotton und H. Mouton[3]) beschrieben. Ferner gehören hierher die ultramikroskopischen Untersuchungen von F. Kirchner und R. Zsigmondy[4]), sowie von den genannten französischen Forschern (l. c. S. 79) uber mit kolloidem Gold und Silber gefärbten Gelatinehautchen, uber Lippmann-Emulsionen für farbenphotographische Zwecke usw

§ 10. Quantitative Ultramikroskopie und Leistungsgrenzen ultramikroskopischer Methoden.

1. Ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades in Kolloiden; qualitative Schätzung.

Bei Betrachtung der Utrabilder, z B der Goldsole auf Tafel A und B, ergeben sich unmittelbar aus der qualitativen Charakterisierung Ruckschlusse auf die Teilchengroße resp. den Dispersitätsgrad der Systeme. Setzen wir voraus, daß die

[1]) H. Siedentopf, Verh. d d physik Ges 3, 268 (1905); Physik Zeitschr. 6, 855 (1905); Z. f. Elektroch. 12, 635 (1906)

[2]) Es ergibt sich hieraus die interessante Moglichkeit, z. B. das Cotton-Moutonsche Ultramikroskop auch fur die wichtigen Strukturfragen der Metallographie und insbesondere auch Mineralogie und Petrographie zu verwenden, Anwendungen, die heute erst in verschwindend kleinem Umfang gemacht worden sind.

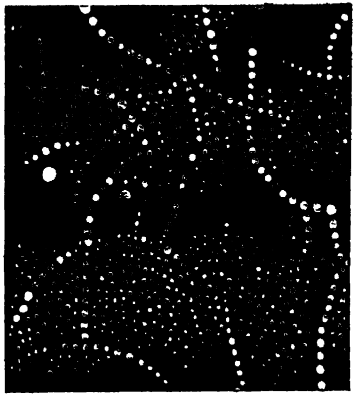
[3]) A. Cotton und H. Mouton, Les ultramicroscopes usw. Paris 1906, S. 68, 72ff.

[4]) F Kirchner, Diss Leipzig 1903; F. Kirchner und R. Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik 15, 573 (1904).

Steinsalzfärbungen durch ultramikroskopische Natrium-Teilchen nach H. Siedentopf.

Vergrösserung 1000fach.

Die Rahmen der Bilder sind nach den Würfelkanten orientirt.

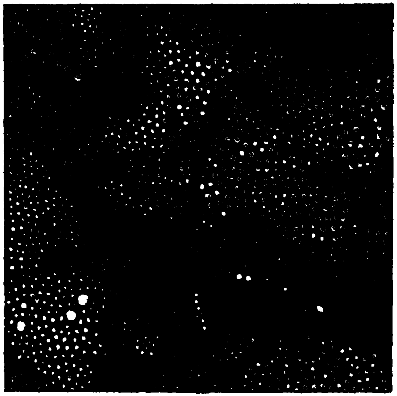


Figur 1.

Durch Erhitzen mit Na-Dampf in verdünnter H-Athmosphare

künstlich gefärbt.

Färbung im durchfallenden Lichte **blau** an den Stellen, wo im Bilde die rostbraunen Beugungsscheiben vorhanden sind, im ubrigen **gelb.**

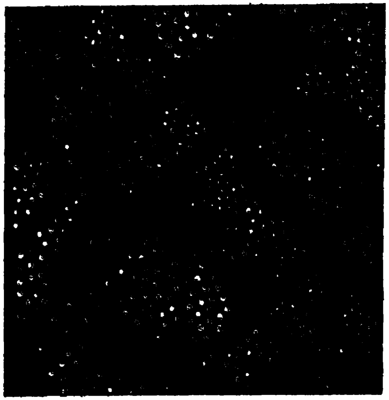


Figur 2.

Behandelt wie 1. Nach dem Abkühlen noch einmal auf ca. 500° erhitzt und schnell gekuhlt,

künstlich umgefärbt.

Farbung im durchfallenden Licht ursprunglich wie 1, nach dem nachtraglichen Erhitzen und Abkuhlen tief violett. Aus den wolkenformig angeordneten, ursprunglich rostbraunen Teilchen sind grune Teilchen entstanden, welche rot farben; die mehr kettenformig angeordneten vorwiegend rostbraunen Teilchen färben fur sich blau.



Figur 3.

Natürlich gefärbtes Steinsalz, bereits teilweise ausgelaugt.

Zeigt im durchfallenden Licht blaue Streifen nach den Diagonalen; die dazwischen liegenden Partien erscheinen teils farblos, teils bläulich.

AG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Konzentration der Sole in allen Fällen gleich ist, so zeigen nicht nur die größeren Dimensionen, sondern auch umgekehrt die geringere Anzahl der Ultramikronen in den rechts abgebildeten Systemen den geringeren Dispersitätsgrad der letzteren an. Je größer die Beugungsscheibchen, und je weniger von ihnen bei gleicher Konzentration in einem konstanten Gesichtsfeld vorhanden sind, um so gröber sind Teilchen und Dispersitätsgrad. Aus Form oder Farbe der Beugungsscheibchen lassen sich dagegen direkt keine sicheren Schlüsse auf die Teilchengröße ziehen, obschon speziell zwischen Farbe und Teilchengröße unzweifelhaft enge Zusammenhänge bestehen (siehe weiter unten Kap. 9). Nur das kann man sagen, daß beim Auftreten von Beugungsringen oder -streifen die Teilchen schon außerhalb der kolloiden Dimensionen stehen, d. h. größer sind als ca. 0.1 μ (siehe oben S. 151), vorausgesetzt, daß diese Streifen bei keiner Einstellung verschwinden.

Wenn man die Konzentration eines Sols kennt, so läßt sich eine ungefähre Charakteristik seines Dispersitätsgrades geben durch Anführung der durchschnittlichen Zahl von Ultramikronen in einem konstanten Gesichtsfeld. Man findet in der Tat häufig in ultramikroskopischen Untersuchungen als ungefähre Charakteristika des Dispersitätsgrades Angaben wie. „8—10, oder 15—20, oder zahlreiche, oder außerordentlich zahlreiche Teilchen im Gesichtsfeld.“ Solche Angaben haben nur dann einen Wert, wenn die Konzentration des Sols dabei bekannt ist, resp. beim Vergleich verschiedener Sole: wenn die Konzentration in allen Fällen konstant gehalten wird. Dann ist in der Tat die in einem konstanten Gesichtsfeld enthaltene Zahl der Ultramikronen direkt proportional dem Dispersitätsgrad und umgekehrt proportional der Teilchengröße Dies ist für viele qualitative Zwecke ein brauchbares Verfahren zur Charakterisierung des Dispersitätsgrades. Natürlich muß bei der praktischen Ausführung der Mittelwert einer großen Anzahl von Zählungen genommen, ferner in Solen mit Brownscher Bewegung ein relativ kleines Gesichtsfeld (z B. das vom Huygenschen Okular entworfene Mikrometernetz; siehe Fig. 25, S. 135) und eine entsprechend kleine Konzentration des Kolloids gewählt werden. Auf die großen und mannigfaltigen Fehlerquellen, die diesem Verfahren trotzdem anhaften, wird weiter unten, Abschn. 3, noch eingegangen werden.

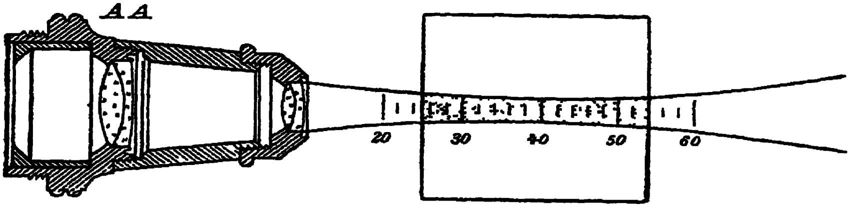
Eine solche Schätzung ist natürlich nur möglich beim Vorhandensein individueller Ultramikronen, nicht jedoch beim Auftreten eines diffusen oder nur wenig differenzierten Lichtkegels wie etwa bei typischen, solvatisierten Emulsoiden. Die Schätzung des Dispersitätsgrades letzterer Systeme auf Grund ihrer Ultrabilder ist nun außerordentlich schwierig, vielleicht heute unmöglich. Man hüte sich insbesondere vor dem Fehler, aus dem Vorhandensein eines undifferenzierten, amikroskopischen Ultrabildes auf einen außerordentlich hohen Dispersitätsgrad der Systeme zu schließen. Dies ist in der Tat mehrfach zu Unrecht geschehen und hat gelegentlich zu dem völlig irrtümlichen Schluß geführt, daß Emulsoide im allgemeinen höher disperse Systeme seien als Suspensoide. Indessen wurde schon erwähnt, daß Teilchen, die durchaus nicht amikroskopisch sind, bei zu dichter Lagerung durch Deckung der Beugungsscheibchen einen undifferenzierten Lichtkegel ergeben können[1], und ebenfalls wurde darauf hingewiesen, daß auch ganz grobdisperse Systeme ultramikroskopisch homogen erscheinen können, wenn nämlich der Brechungsunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel minimal ist. Da dies bei solvatisierten Emulsoiden die Regel zu sein scheint, so gestattet das undifferenzierte Ultrabild nicht den geringsten Rückschluß auf den Dispersitätsgrad dieser Systeme, jedenfalls nicht den Schluß auch auf eine „physische oder Dimensionsamikroskopie“ (siehe hierzu S 126 ff.). Es ergibt sich hieraus, daß eine ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades oder der Teilchengröße einstweilen nur möglich ist bei Suspensoiden und bei nicht oder wenig solvatisierten Emulsoiden.

[1]) Ein gutes Beispiel hierfür ist der außerordentlich intensive aber undifferenzierte Kegel der Kieselsäure im Augenblick ihres sog. „Umschlages“, wie er photographisch in Fig. 3 auf Tafel VI nach W Bachmann dargestellt ist. Trotz der optischen Amikroskopie ist hier die physische oder Dimensions-Heterogenität derartig grob, daß O. Bütschli mikroskopisch während des Umschlags eine deutliche Struktur wahrnehmen konnte (siehe oben S. 55) Bei der außerordentlich viel intensiveren Beleuchtung des Ultramikroskopes überstrahlen sich die dieser groben Struktur entsprechenden Beugungsscheibchen zu einer kontinuierlichen Lichtmasse.

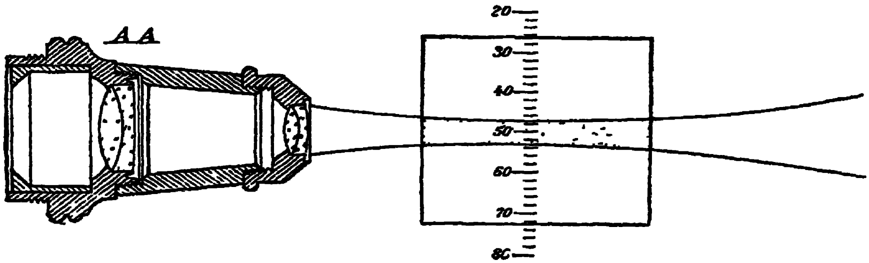
2. Quantitative ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy.

Für eine genauere quantitative Bestimmung der mittleren Teilchengröße eignet sich bisher nur das Spaltultramikroskop von H. Siedentopf und R. Zsigmondy. Das Prinzip dieser Bestimmungsmethode beruht erstens auf der genauen Abgrenzung und Ausmessung eines ultramikroskopisch erleuchteten Volums des zu

Fig. 45.



Ablesung der Lange des Flüssigkeitsvolumens am Okularmikrometer.



Ablesung der Breite des Flussigkeitsvolumens am Okularmikrometer

untersuchenden Dispersoids, zweitens auf der Auszahlung der Teilchenzahl oder des Teilchenabstandes dieses Volums, und drittens in einem Vergleich dieser Teilchenzahl mit dem analytisch bestimmten Gehalt des Systems an disperser Phase.

Zur scharfen Abgrenzung des Volums dient der Prazisions-Spaltkopf g, siehe Fig. 22, der ein scharf vierkantiges Lichtprisma ausschneidet, dessen mittlerer, hellster Teil im speziellen als ein regulares Rechtflach betrachtet werden kann. Zur genaueren Abgrenzung kann eine Blende, ein Mikrometer oder noch einfacher das Okularnetz im Huyghenschen Okular verwandt werden (Fig. 25), dessen Teilquadrate in der von C. Zeiß gelieferten Form eine Seitenlange von ca. 9 μ haben. Länge

und Breite des optisch abgegrenzten Volums können dann unmittelbar vom Mikrometernetz abgelesen werden. Eventuell verschiebt man am Spaltkopf mittels der Mikrometerschraube den Lichtspalt so lange, bis seine Breite genau gleich der Breite des Okularnetzes ist. Zur Bestimmung der Tiefe dient eine sinnreiche Konstruktion des Spaltkopfes, die es gestattet, den Spalt genau um 90° zu drehen, so daß das Lichtprisma im Gesichtsfeld ebenfalls um 90° gedreht, d. h. quasi auf die Seite gestellt wird. Die am Mikrometernetz abzulesende Breite dieser bisher nicht betrachteten Seite des Lichtprismas ist offenbar die Tiefe oder die dritte Dimension des zu bestimmenden Volums (siehe Fig. 45).

Bei der ersten Methode zählt man nun die Teilchenzahl in dem abgegrenzten Volum, natürlich mehrfach und an verschiedenen Proben desselben Dispersoids. Den störenden Einfluß der Brownschen Bewegung in flüssigen oder gasförmigen Dispersoiden schaltet man dadurch aus, daß man ein relativ kleines Gesichtsfeld oder aber große Verdünnungen benutzt, so daß man nicht mehr als etwa 2—5 Teilchen auf einmal im Gesichtsfeld hat, eine Zahl, die sich mit einem Blick noch feststellen läßt.

Kennt man die Konzentration des in der Küvette befindlichen Gesamtdispersoids, mit andern Worten die Masse m oder das Gewicht (gr) der gesamten dispersen Phase pro ccm, so ergibt sich die Seitenlänge l der als Würfel gedachten Teilchen zu

$$l = \sqrt[3]{\frac{v \cdot m}{n \cdot s}}$$

wobei v das abgegrenzte Volum in ccm, m die Konzentration gr/ccm, n die Anzahl der Teilchen im abgegrenzten Volum und s das spezifische Gewicht derselben ist (angenommen gleich dem spezifischen Gewicht der Teilchensubstanz in Masse), l ergibt sich dabei in cm, um l in $\mu\mu$ zu erhalten, muß man mit 10^7 multiplizieren.

Zieht man es vor, die Teilchen kugelförmig anzunehmen, so ergibt sich die Formel[1]) für den Durchmesser der Kugeln in cm:

---

[1]) Siehe z. B. S. Odén und E. Ohlon, Z. f. physik. Chem. 82, 78 (1913).

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{3}{.4\pi} \cdot \frac{v \cdot m}{n \cdot s}},$$

worin die Zeichen dieselbe Bedeutung wie oben haben.

Bei der zweiten Methode bestimmt man unter analogen Versuchsbedingungen (geringe Anzahl von Teilchen, kleines Gesichtsfeld) die Abstande r, welche die Teilchen voneinander haben, indem man diese Abstände z. B. zunächst in Quadratseiten des Okularnetzes abschätzt ($1^1/_2$, 3, $^3/_4$ usw. Quadratseiten). Eine wichtige Bedingung für die Richtigkeit dieser Schätzung ist die Einstellung der Tiefe des Lichtkegels, die aus leicht ersichtlichen Grunden[1]) ungefähr denselben Wert haben muß wie der aus einigen vorlaufigen Messungen bestimmte mittlere seitliche Abstand der Teilchen. Man erhält nach H. Siedentopf die Seitenlange l der Ultramikronen dann aus der Gleichung

$$l = \sqrt[3]{\frac{m}{s}} \cdot r,$$

wobei m und s dieselbe Bedeutung wie oben haben

Zur Kontrolle konnen qualitative Schatzungen der Helligkeit der Beugungsscheibchen dienen, insofern als ein Dispersoid mit großeren Teilchen auch hellere Ultramikronen zeigen muß. Selbstverstandlich sind alle Messungen mehrfach, insbesondere auch bei verschiedenen bekannten Konzentrationen, zu wiederholen, eventuell sind auch beide Methoden gleichzeitig anzuwenden.

3. Fehlerquellen bei der quantitativen ultramikroskopischen Bestimmung des Dispersitatsgrades.

Von vornherein muß im Auge behalten werden, daß es sich bei den ultramikroskopischen Bestimmungsmethoden des Dispersitatsgrades nur um Annaherungen resp um Schatzungen von Mittelwerten handelt, die auch im gunstigsten Falle Fehler von mehreren Prozent ergeben konnen. Die ziemlich zahl-

[1]) Man denke sich das abgegrenzte Volum in Form einer zu Wurfeln von der Länge r zerlegbaren Platte, deren Hohe ebenfalls = r ist. Je großer bei konstantem Gehalt m die Würfel sind, deren Ecken je ein Teilchen enthalten, um so größer sind auch die Teilchen selbst.

reichen Fehlerquellen des Verfahrens finden sich diskutiert und untersucht zunächst eingehend in der Originalarbeit von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (l. c. 1903), ferner bei J. Reissig[1]) und G. Wiegner[2]). Es kann hier nur auf die wichtigsten derselben hingewiesen werden; wegen Einzelheiten vergleiche man die zit. Arbeiten.

Wir konnen die Fehlerquellen einteilen in solche, die sich aus den speziellen Eigenschaften der Objekte, in solche, die sich aus den Eigentümlichkeiten der Methode und der Apparatur ergeben, und schließlich in die subjektiven Fehler des Beobachters.

Eine wichtige „naturliche" oder in den Objekten liegende Fehlerquelle ist die obigen Methoden zugrunde liegende Voraussetzung, daß alle Substanz der dispersen Phase in ultramikroskopischer Große ausgeschieden ist. Bei Vorhandensein eines diffusen Kegels, in welchem die zur Zahlung kommenden Teilchen schweben, ergeben die Methoden offenbar nur einen Hinweis auf den Dispersitätsgrad dieses Anteils der dispersen Phase. Vermag man nun den amikroskopischen Anteil bei der Bestimmung der Gesamtkonzentration nicht auszuschließen (Trennung durch Zentrifugieren, fraktionierte Koagulation[3]) usw.), so ergibt die Berechnung offenbar viel zu große Mittelwerte der Teilchengroße, mit andern Worten nur einen obern Grenzwert der Teilchen, der also mit einem $<$ Zeichen davor versehen werden muß. Tatsächlich sind solche stark polydisperse oder anisopsegmatische (S. Odén) Sole ziemlich haufig, wie von J. Reißig, W. Steubing[4]), S. Odén, übrigens auch von R Zsigmondy selbst z. B. fur Metallsole festgestellt wurde.

Ein verwandter Fall liegt vor, wenn die zur Beobachtung und Zahlung gelangenden Teilchen komplex, d. h. ihrerseits wieder aus kleineren Teilchen zusammengesetzt sind, die entweder nahezu mikroskopische Dimensionen haben oder, was nicht minder haufig ist, aus Ultramikronen in zu dichter Lagerung bestehen. Solche komplexe „Flocken-Ultramikro-

---

[1]) J. Reißig, Ultramikr. Beobachtungen Inaug.-Diss. Erlangen 1908; Ref. in Koll.-Zeitschr. 5, 265 (1909).

[2]) G. Wiegner, Koll. Beitr. 2, 213 (1910).

[3]) Siehe S. Odén, Koll.-Zeitschr. 8, 186 (1911); Z. f. physik. Chem. 78, 682 (1912).

[4]) W. Steubing, Drudes Ann. d. Physik, 26, 329 (1908)

nen“ treten sehr wahrscheinlich regelmäßig auf bei solvatisierten Emulsoiden (Kieselsäure, Gelatine), ferner bei Übergangssystemen wie Metallhydroxyden, endlich aber auch bei Metallhydrosolen z. B. bei Goldsolen in Gegenwart von Schutzkolloiden wie etwa Gelatine (siehe z. B. F. Kirchner und R. Zsigmondy[1]). In diesen Fällen ergibt die Zählung natürlich nur die Dimensionen dieser „sekundären“ oder komplexen Teilchen.

Ein weiterer Fehler liegt in der Annahme, daß das spezifische Gewicht disperser Teilchen identisch ist mit dem derselben Substanz in Masse. Wie a. a. O. ausgeführt wurde[2]), trifft dies sicher nicht zu; in der Regel werden disperse Teilchen ein größeres spezifisches Gewicht haben als derselbe Stoff in Masse, vorausgesetzt, daß die Dichtebestimmungen nicht durch die Adsorption z. B. spezifisch leichterer Verunreinigungen überhaupt fragwürdig werden. Das bedeutet, daß der Lineardurchmesser der Teilchen aus diesem Grunde im allgemeinen etwas zu groß berechnet werden wird.

Ebenfalls fehlerhaft wird in zahlreichen Fällen die Annahme der Würfelgestalt der Teilchen sein. Abgesehen davon, daß ganz allgemein bei hochdispersen Teilchen die Annahme von Kugelgestalt der Wahrheit vielleicht näher kommt (siehe hierzu Grundr. 3. Aufl. S. 71 ff.), spricht eine ganze Reihe von Gründen dafür, daß z. B. in Metallsolen keineswegs selten nadelförmige, überhaupt anisodimensionale Formen auftreten (siehe S. 154 und S. 256 ff.). In einem solchen Falle würde natürlich die durchschnittliche Größe der Teilchen zu klein berechnet werden, falls überhaupt in diesem Falle der Anwendung obiger Formeln ein Sinn zugesprochen werden kann.

Eine weitere natürliche Fehlerquelle ergibt sich bei Berücksichtigung der Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades, wie eine solche bereits mehrfach erwähnt und a. a. O. näher erörtert worden ist. Durch Verdünnung können Dispersoide sowohl gröber dispers (z. B. hydrolysierende Systeme,

---

1) F. Kirchner und R. Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik, 15, 573 (1904).

2) Siehe Wo. Ostwald, Grundr. 3. Aufl. 1912, S. 149 ff., auch bereits H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, l. c. S. 26.

Seifen), als auch hoher dispers werden (manche Farbstoffe, ferner Systeme mit komplexen oder Flocken-Ultramikronen, siehe den vorigen Paragraphen über Ultrabilder). Bei einem Vergleich verschiedener Konzentrationen wurde in solchen Fällen jede der oben gegebenen einfachen Beziehungen zwischen Konzentration und Teilchenzahl oder -abstand fortfallen; damit wurden aber auch die Grundbedingungen der Methodik illusorisch werden. Praktisch überdeckt sich diese Fehlerquelle vielfach mit einer schon früher erwähnten methodischen Fehlerquelle, nämlich mit der Beeinträchtigung der individuellen Sichtbarkeit der Ultramikronen bei größerer Konzentration. In der Tat sieht man relativ um so mehr Teilchen, je verdünnter die Dispersoide sind. Dies wird experimentell sehr anschaulich demonstriert durch folgende Versuchsreihe von R. Zsigmondy[1]) über die Teilchengröße eines Silberhydrosols bei Verdünnung ein und desselben Anfangssystems.

Gesamtkonzentration	Teilchenzahl, beobachtet in 440 μ^3	Teilchenzahl, berechnet auf die Konzentration c
c	3.5	3.5
$\frac{c}{2}$	2.28	4.56
$\frac{c}{4}$	1.95	7.8
$\frac{c}{8}$	1.62	12.9

Es ergeben sich also bei größeren Verdünnungen ganz wesentlich viel größere Teilchenzahlen, bei Umrechnung auf ihre Lineardimensionen also sehr viel kleinere Durchmesser als bei der größeren Originalkonzentration. Auch J. Reißig (l. c.) fand bei verschiedenen Metallsolen (Tellur, Selen, Silber, Gold nach C. Paal), daß die ultramikroskopisch beobachtbare Teilchenzahl nicht dem Gehalt an disperser Phase proportional war, da erst in verdünnten Lösungen alle Teilchen sichtbar werden. Bei kleinern Konzentrationsintervallen (2 : 5) fand

[1]) R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 96.

dagegen G. *Wiegner* (l. c.) bei Goldsolen gute Übereinstimmung, ein Hinweis darauf, daß man von vornherein möglichst verdünnte Sole zur Teilchenbestimmung verwenden soll.

Eine weitere *methodische* oder apparative Fehlerquelle ist die *variierende Intensität der Beleuchtung* verschiedener Lichtquellen. Je heller die Lichtquelle, um so mehr Teilchen werden in ein und demselben Sol sichtbar. In der Tat fand J. *Reißig* eine direkte Proportionalität zwischen der Lichtintensität und der beobachtbaren Anzahl von Teilchen. Man kann also nur bei gleicher Intensität gefundene Teilchengrößen unmittelbar miteinander vergleichen. Über eine ev. quantitative Berücksichtigung dieses Faktors vgl. die zit. Arbeit von J. *Reißig*.

Schließlich kamen noch die *subjektiven* Fehler in Frage, wie sie sich z. B. aus der verschiedenen Sehschärfe der Beobachter, der Ermüdung während des Zählens der zuweilen sehr intensiven Lichtpünktchen, der verschiedenen Adaption des Auges usw. ergeben. Hat man sehr lichtschwache Teilchen zu bestimmen, so ist vorherige gründliche *Dunkeladaption* zu empfehlen.

Trotz der großen Zahl dieser und weiterer Fehlerquellen ist bei sorgfältigem Arbeiten und tunlichster Konstanthaltung auch der scheinbar nebensächlichsten Versuchsbedingungen eine annähernde ultramikroskopische Schätzung des Dispersitätsgrades sehr wohl möglich Die vielfachen erfolgreichen Anwendungen dieser Methoden bei allen möglichen Problemen der Kolloidchemie, wie solche auch im vorliegenden Buche häufig angeführt werden sollen, haben bei sachgemäßer Ausführung noch nie zu Widersprüchen unter sich selbst geführt. Daß die auch bei peinlicher Einhaltung der methodischen Vorschriften auftretenden Abweichungen in der Tat die Kriterien *zufälliger* Beobachtungsfehler haben, geht aus den sorgfältigen Bestimmungen von G. *Wiegner* hervor. Folgende Tabelle zeigt eine solche Serie von Beobachtungen über die Teilchenzahl von Goldsolen. Der aus 240 Einzelzählungen gewonnene Mittelwert der Teilchenzahl in einem bestimmten Volum betrug 1.48. Spalte 1 von Tab. 11 zeigt die arithmetischen Mittelwerte von je 30 Einzelbeobachtungen, wobei jede zweite Zahl von einem *zweiten* Beobachter bestimmt wurde.

Tab. 11
Ultramikroskopische Teilchenbestimmung in Goldsolen nach G. Wiegner

Teilchenzahl	Fehler	Fehlerquadrat
1.60	+ 0.12	0.0144
1.50	+ 0.02	0.0005
1.40	— 0.08	0.0064
1.43	— 0.05	0.0025
1.56	+ 0.08	0.0064
1.47	— 0.01	0.0001
1.50	+ 0.02	0.0004
1.37	— 0.11	0.0121

Mittelwert 1.48.

Von den mannigfaltigen Kriterien für die Zufälligkeit dieser Fehler, welche G. Wiegner geprüft, seien erwähnt:

1. Die Summe der positiven Fehlerquadrate soll gleich sein der Summe der negativen Fehlerquadrate. In der Tat ergibt sich 0.0216 $\approx$ 0.0211.

2 Die Anzahl aller Zeichenwechsel in der Fehlerreihe, dividiert durch die Anzahl aller Zeichen soll nahezu gleich sein dem doppelten Produkt des Verhältnis aller positiven Zeichen zu allen Zeichen mal dem Verhältnis aller negativen Zeichen zu allen Zeichen. Tatsächlich ist 5 : 8 $\approx$ 4 : 8 usw.

4. Dimensionsgrenzen der Ultramikroskopie. Obschon theoretisch, entsprechend den Ausführungen auf S. 125, keine Minimalgrenze besteht für die Dimensionen eines Teilchens, welches die normale Ausbreitung des Lichtes nicht mehr zu stören imstande wäre, ergeben sich bei der Frage nach der praktischen Differenzierungsgrenze des Ultramikroskops sehr bald Minimalwerte. Dies liegt in erster Linie an der beschränkten Intensität der uns zur Verfügung stehenden Lichtquellen. Nach der Rayleighschen Formel ist die Intensität des von einem Teilchen abgebeugten resp. ausgestrahlten Lichtes proportional der sechsten Potenz seines Radius (siehe S. 19 und S. 83 ff.). Die zur ultramikroskopischen Sichtbarmachung erforderlichen Lichtstärken müssen also bei sehr kleinen Teilchen ganz gewaltig zunehmen. Nun gelangt natürlich von den zur Beleuchtung bei der ultramikroskopischen

Beobachtung dienenden Lichtquellen nur ein Teil zur Ausstrahlung seitens der Teilchen, entsprechend der speziellen optischen Konstruktion der Apparate. Fur die Erreichung des Maximums der ultramikroskopischen Sichtbarkeit sind also erstens möglichst intensive Lichtquellen, zweitens möglichst große Ausnutzung dieser Lichtquellen zur seitlichen Bestrahlung der Teilchen anzustreben

Was die maximalen Intensitaten der Lichtquellen anbetrifft, so ist zunachst daran zu erinnern, daß es nicht auf große „Lichtmengen", sondern auf die spezifische Lichtintensitat („Flachenhelle")

$$\frac{\text{Intensitat}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Hefnerkerzen}}{\text{mm}^2}$$

ankommt. Kleine Lichtquellen leisten also dieselben Dienste wie große, falls nur ihre spezifische Helligkeit gleich ist Im allgemeinen wird Sonnenlicht, danach Bogenlicht die kleinsten Teilchen sichtbar machen Ob etwa im elektrischen Funkenlicht noch spezifische Helligkeiten gleicher oder ev noch höherer Großenordnung vorliegen, hat der Verfasser auf Grund der ihm zur Verfugung stehenden Literatur nicht entscheiden können Es hangt dabei nur von der Größe des Heliostaten, Brennspiegels, Kondensors usw., ferner von der Stromstarke, der Beschaffenheit der Kohlen usw. ab, wie große Lichtintensitaten man in das Ultramikroskop schicken kann Theoretisch ist fur diese Vermehrung der Flachenhelligkeit keine Grenze gegeben, praktisch kommt sie zu einer Grenze nicht nur wegen der gleichzeitig konzentrierten Warmestrahlen, sondern insbesondere auch wegen der intensiven photochemischen Effekte auf das Objekt, welche z. B schon Bogenlicht bei lichtstarken Ultramikroskopen fur manche Zwecke untauglich macht[1]).

Bezuglich der besten Ausnutzung der Lichtquellen muß im einzeln auf die S. 145ff. zit. Ausfuhrungen der Konstrukteure der verschiedenen Ultramikroskope verwiesen werden. Die beste Ausnützung findet heute jedenfalls statt bei den nach dem Ignatowskyschen Prinzip konstruierten Doppelkugelflachen-Kondensatoren, unter diesen die beste nach Angabe von

---

[1]) Siehe Kapitel 10 des Buches.

F. Jentzsch bei den konzentrischen Kondensoren, die hierin fast das theoretisch Erreichbare leisten sollen[1]).

Außer Lichtintensität und Ausnutzung seitens des ultramikroskopischen Apparates lassen sich noch andere Faktoren anführen, deren Berücksichtigung die unterste Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit möglicherweise erhöhen kann. Es wurde oben (S. 11) auf ein Gesetz von G. Kirchhoff und R. Clausius hingewiesen, demzufolge die Intensität der Strahlung eines Lichtfleckes ceteris paribus zunimmt mit dem Quadrat des Brechungskoeffizienten des Mediums, in das hinein die Strahlung erfolgt. Man sollte also erwarten, daß in festen Kolloiden z. B. in Gläsern mit hohem Brechungsexponenten noch kleinere Teilchen wahrnehmbar gemacht werden könnten, als z. B. in wäßrigen und gasförmigen Dispersoiden[2]).

Sodann aber sind noch folgende zwei Faktoren zu berück-

---

[1]) Von H. Siedentopf (siehe H Siedentopf und R Zsigmondy l. c. 1903, S 14) ist eine Formel entwickelt worden, welche die theoretisch günstigste Leistung des Spaltultramikroskops ergeben sollte, für den Fall nämlich, daß die Helligkeit des von den Teilchen abgebeugten Lichtes gleich sei der Helligkeit des Sonnenlichtes Es ergab sich die seitdem überaus häufig zitierte und auch zu systematischen Zwecken verwendete unterste ultramikroskopische Dimensionsgrenze von 6 $\mu\mu$. Leider ist aber der Ansatz der betreffenden Formel, wie Herr Dr Siedentopf dem Verfasser auf briefliche Anfrage hin mitteilte, nicht richtig, da eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Fläche des abbeugenden Teilchens und der Intensität des Lichtes angenommen wurde, während nach dem Rayleighschen Gesetz (siehe S 83) das Quadrat des Teilchenvolums umgekehrt proportional der Lichtintensität ist Es soll infolgedessen auf Anführung und Diskussion der Formel verzichtet, desgleichen aber hervorgehoben werden, daß entsprechend auch die mit dieser Formel bestimmte ultramikroskopische Dimensionsgrenze irrtümlich ist. Übrigens hat der Verfasser auch noch in andern Punkten der betreffenden Rechnung einige Bedenken.

[2]) In dieser Hinsicht sollte man bei der Ultramikroskopie von durch Einschlüsse usw. gefärbten Diamanten, noch besser bei Antimonglanz, der bekanntlich den größten bisher bekannten Brechungskoeffizienten überhaupt hat, besonders günstige Resultate erwarten

Zusatz b. d. Korr Es folgt hieraus, daß u. a Kristalle auch für ultramikroskopische Untersuchungen ebenso günstige Objekte darstellen sollten, wie sie es etwa für die Beugung der Röntgenstrahlen nach M. Laue, W. Friedrich usw. sind. Tatsächlich liegt in der Ultramikroskopie der Kristalle (z. B. der Serien von Mischkristallen, die zuweilen bei bestimmten Mischungsverhältnissen optische Ano-

sichtigen. Nach Lord Rayleigh nimmt die Intensität des von einem Teilchen abgebeugten Lichtes zu umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge des Lichtes; von kurzwelligem Licht wird mehr abgebeugt als von langwelligem (siehe oben S. 83). Dementsprechend würde z. B. bei ultravioletter Beleuchtung noch von Teilchen ein merklicher Betrag ausgestrahlt werden, die zu klein sind, um z. B. auf rotes Licht merklich störend zu wirken. Durch Verwendung etwa eines Fluoreszenzschirmes zur subjektiven[1]), der Photographie zur objektiven Sichtbarmachung könnte also mit Hilfe von ultraviolettem Licht ebenfalls die ultramikroskopische Sichtbarkeitsgrenze hinausgeschoben werden, wie P. P. von Weimarn[2]) zuerst betonte. Naturlich gehort zur erfolgreichen Durchfuhrung dieses methodischen Gedankens Quarz- resp. Flußpatoptik, möglichst Evakuieren des Mikroskops usw.*).

---

malien, Trubungen usw zeigen) ein noch fast ganzlich unbebautes, aber außerordentlich viel versprechendes Gebiet vor. Siehe uber bisherige Untersuchungen oben S 188

[1]) Als wichtiges Hilfsmittel fur die subjektive Sichtbarmachung mit Hilfe ultravioletten Lichtes erscheint der Umstand, daß sehr zahlreiche Stoffe z B viele organische Kolloide (Eiweißstoffe usw) durch ultraviolette Bestrahlung selbstleuchtend (lumineszierend) werden (siehe z B O Helmstadt, Z f wiss Mikrosk. 28, 330 (1910)

[2]) P. P. von Weimarn, Koll-Zeitschr 2, 175 (1907).

*) Zusatz b d Korr Noch eine weitere Moglichkeit in dieser Richtung bietet die Anwendung von Strahlen noch kurzerer Wellenlange, z B der Rontgenstrahlen Ihre Wellenlange betragt ungefahr 0 04—0 06 μμ[1]), ist mit anderen Worten schon um 2 Dezimalen kleiner als etwa der Durchmesser des Starkemolekuls und ungefahr von derselben Großenordnung wie der berechnete Durchmesser des kleinsten Molekuls, des Wasserstoffmolekuls (ca 0 067 bis 0 159 μμ)[2]) Tatsachlich ist nun durch die neueren Untersuchungen von M Laue und seinen Mitarbeitern (siehe oben S 117) eine entsprechende Heterogenitat in Kristallen und kristallisierten festen Körpern nachgewiesen worden Eine Verallgemeinerung dieser Methode zur objektiven Ultramikroskopie z B solvatisierter Emulsoide einschließlich von hyalinen Gallerten, assoziierter Flussigkeiten usw ware naturgemaß von großtem Interesse.

---

[1]) Siehe z. B die Zusammenfassung von O. Lehmann in Verh. d. nat Vereins Karlsruhe, 25 (1913).

[2]) Siehe die Zusammenstellung Wo. Ostwald, Grundr d. Kolloidchemie, 3. Aufl (Dresden 1913) S 33ff.

Endlich ist die Intensität des von einem Teilchen abgebeugten Lichtes noch in komplizierter Weise abhängig von der Differenz des Brechungsindices zwischen Teilchen und Dispersionsmittel. Wie aus den Erörterungen auf S. 122 hervorgeht, weiß man nur, daß eine solche Differenz nötig ist für das Auftreten der Beugung, und kann vermuten, daß die Intensität derselben gleichsinnig mit der Zunahme dieser Differenz wachsen wird. Es erscheint plausibel, daß bei einem größern Brechungsunterschied auch ein kleineres Teilchen noch merkbare Lichtbeträge abbeugen wird als bei Vorhandensein einer nur geringen Brechungsdifferenz. Über eine eventuelle Möglichkeit bei einem gegebenen Dispersoid, diese Wirkung des Brechungsunterschieds auch auf die Beugung und damit auf die ultramikroskopische Sichtbarkeitsgrenze zu verbessern, siehe den folgenden „Anhang".

Es ergibt sich aus diesen Erörterungen, daß theoretisch die äußerste Grenze ultramikroskopischer Differenzierung in vielfacher Weise hinausgeschoben werden kann, und daß es unmöglich ist, heute vorauszusagen, welches die kleinsten optischen Diskontinuitäten sind, die wir einmal individuell sichtbar machen können. Wie bereits erwähnt, wird von einer ganzen Anzahl von Forschern (Lord Rayleigh, M. Planck, J. J. Thomson usw.) auch Molekülen, d. h. physischen Diskontinuitäten von etwa 0.1 μμ „Zerstreuungswirkungen" auf Lichtwellen zugeschrieben, ja die Theorie arbeitet sogar mit solchen Einflüssen „unendlich" kleiner Teilchen. Es ist theoretisch kein Grund anzuführen, warum eine Verbesserung der aufgezählten und vermutlich noch anderer unbekannter Faktoren der ultramikroskopischen Differenzierung es nicht einmal ermöglichen sollte, auch optische Diskontinuitäten von den Dimensionen der Moleküle sichtbar zu machen.

Anhang.

Die Differenzierung amikroskopischer Bilder, Chromo-Mikro- und Chromo-Ultramikroskopie[1]).

Der Verfasser hat mehrfach darauf hingewiesen[2]), daß man aus einem undifferenzierten amikroskopischen Ultrabild keineswegs ohne

[1]) Vgl. Koll.-Zeitschr. 11, 290 (1912).
[2]) Z. B. Koll.-Zeitschr. 11, 251 (1912), s. a. o. im Text S. 128 ff.

weiteres auf die *Dimensions*amikroskopie der abbeugenden Teilchen zu schließen berechtigt ist Denn einmal kann die Lagerung der Teilchen zu dicht sein fur ihre individuelle Differenzierung (dies läßt sich in vielen Fallen durch Verdunnung feststellen), andererseits aber — und dies ist der hier besonders interessierende Fall — konnen die *Brechungsdifferenzen* zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel zu klein sein, als daß Licht in merklicher Menge abgebeugt werden könnte, trotzdem die Teilchen durchaus übermikroskopische *physische* Dimensionen besitzen. Eine Amikroskopie kann also einzig durch diesen optischen Mangel entstehen, ganz analog dem Fall vom grobem Glaspulver in einem genau gleichstark brechenden Medium, welches auch makro-, mikro- wie ultramikroskopisch unsichtbar bleiben muß.

Bekanntlich ergibt nun das ultramikroskopische Studium solvatisierter Emulsoide in besonders reichem Maße amikroskopische Bilder, und zwar insbesondere auch in Zustandsformen, bei denen aus allgemeineren Grunden gerade relativ *grob*disperse Systeme zu erwarten waren, z B. im Stadium der Gelatinierung oder als Gallerte Aber auch in nicht gelatiniertem Zustande brauchen solvatisierte Emulsoide durchaus nicht immer dimensions-amikroskopisch zu sein So sprechen z B die Methoden der Ultrafiltration, der Diffusion usw., emulsoider Kolloide keineswegs in der Regel für eine Dimensions-Amikroskopie von Solen, die unter dem Ultramikroskop nur eine diffuse Strahlung zeigen, und ebenfalls ergeben ungefahre Berechnungen der Dimensionen schon der *Solvathullen* von Elektrolyten (bei einer Bindung von 200 und mehr Molekulen H_2O), wie ersichtlich, Werte, die auch optisch nicht mehr amikroskopisch zu sein brauchten Es liegt nun nahe, die Moglichkeit zu erwagen, ob nicht vielfach der zweite der angefuhrten Grunde fur eine optische Amikroskopie, *der Mangel einer genugend großen Brechungsdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel*, die optische Differenzierung hier unmöglich macht

In der histologischen *mikroskopischen* Technik sind solche Fälle wohlbekannt, und man hilft sich bekanntlich durch Fixierung Differenzierung und Farbung Die ersteren beiden Verfahren beruhen wesentlich darauf, daß man z. B. durch wasserentziehende, gerbende Mittel (Alkohol, Formaldehyd, Metallbeizen usw) dem Brechungskoeffizient des Gewebes durch Konzentrationserhohung, Anlagerung der gerbenden Substanz usw einen großeren Brechungsindex erteilt Bei der Farbung kommt noch die Herstellung einer Differenz der selektiven Absorption hinzu Derartige Verfahren sind nun bei kolloiden Systemen im allgemeinen nicht angangig, da durch die angegebenen Mittel natürlich Gebilde entstehen, die von den Ausgangssystemen in mannigfaltiger Beziehung, z B im Solvatatationsund Dispersitatsgrade *abweichen*, wenn schon in manchen Fällen in bekannter und kontrollierbarer Richtung (siehe hierzu die vorangehenden Paragraphen uber Gallerten, spez uber mikroskopische

Sichtbarmachung ihrer Strukturen) Es gibt aber noch ein weiteres, weniger tief eingreifendes Mittel zur Herstellung eines maximalen Brechungsunterschiedes, das in der Mikroskopie anscheinend erst in neuester Zeit in einigem Umfange, in der Ultramikroskopie aber noch gar nicht benutzt worden ist. Dies erscheint nicht verwunderlich, da das Hauptinteresse der Mikroskopiker sich offenbar auf die möglichste Erweiterung der mikroskopischen Dimensionsgrenze bezieht Wie nochmals betont sei, handelt es sich hier aber um die Differenzierung von keineswegs minimalen, sondern von solchen Objekten, die wegen eines zu geringen Brechungsunterschiedes nicht von ihrer Umgebung unterschieden werden konnen. In der Ultramikroskopie gehört zu diesen Objekten zweifellos ein großer Teil der amikroskopischen Ultrabilder, speziell der Ultrabilder solvatisierter, emulsoider Systeme einschließlich kritischer Flussigkeitsgemische, kristallinischer Flussigkeiten usw. Ein solches Verfahren wäre also speziell fur die ultramikroskopische Charakterisierung dieser Systeme von großem Werte, und würde ebenfalls eine, wenn auch andersartige Erweiterung der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze bedeuten. Allerdings sei von vornherein bemerkt, daß es sich speziell bei der ultramikroskopischen Anwendung augenblicklich wesentlich noch um eine theoretische Erweiterungsmöglichkeit handelt, die namentlich in apparativer Hinsicht erst ausgearbeitet werden muß Immerhin liegen auch schon einige experimentelle Bestätigungen dieses Prinzips vor Übrigens ist die experimentelle Prufung des Gedankens keineswegs ganz so einfach, wie es zunächst den Anschein haben könnte

Bekanntlich ist der Brechungsindex irgendeines Mediums eine Funktion der Wellenlange des Lichtes, das zur Brechung kommt Jede Lichtwellenlange hat ihren eigenen Wert des Brechungsindex, und die Funktion zwischen Wellenlange und Brechungsindex stellt die Dispersionskurve des betreffenden Mediums dar (siehe hierzu w. u Kap. 6, ferner die Lehrbucher der Physik) Nun gibt es vermutlich nicht zwei stofflich verschiedene Medien in der Natur, bei denen die Dispersionskurven identisch sind, oder aber genau parallel zueinander verlaufen, derart, daß die Brechungsdifferenz fur jede Wellenlange denselben Wert behalt. In einem optisch zweiphasigen System wird m a. W. die Brechungsdifferenz im allgemeinen stets verschiedene Werte haben, je nach der Wellenlange des zur Beleuchtung dienenden Lichtes Wurde man systematisch das ganze zunachst sichtbare Spektrum nach und nach zur Beleuchtung verwenden, so wurde je nach der angewandten Farbe die Brechungsdifferenz verschieden sein, bei einer oder auch bei mehreren Wellenlangen aber notwendigerweise ein Maximum erreichen mussen. Es ist ohne die nahere Kenntnis der Dispersionskurven von Objekt und Medium von vornherein unmoglich, zu sagen, bei welcher Wellenlänge dieses Maximum liegt

Es ergibt sich hieraus die Folgerung, daß bei monochromatischer Belichtung amikroskopischer Bilder möglicherweise ein Brechungsunterschied gefunden werden kann, bei dem der Hellig-

keitsunterschied von disperser Phase und Dispersionsmittel relativ am größten sein werden.

Nun konnte von vornherein eingewendet werden, daß die Belichtung mit gewohnlichem gemischten Lichte ja den Idealfall darstellt, in dem alle Wellenlangen zur Brechung gelangen, und bei dem auch die maximalen Brechungsdifferenzen eingeschlossen sind. Eine monochromatische Beleuchtung wurde daher den maximalen Brechungsunterschied nicht zu steigern vermogen. Dieser Einwand berucksichtigt indessen nicht einen sehr wesentlichen Punkt der monochromatischen Beleuchtung. Die Erkenntnis scheint verhältnismäßig wenig verbreitet, daß monochromatische Beleuchtung überhaupt den Idealfall jeder mikro- und ultramikroskopischen Beleuchtungsmethode darstellt, falls dem monochromatischen Lichte nur genugend große Intensitat gegeben werden kann. Physiologisch gesprochen ist die Aufgabe jeder mikro- und ultramikroskopischen Beleuchtung, moglichst steile Unterschiede in den Lichtintensitaten der Strukturelemente eines Objektes, resp. zwischen denen des Objekts und seines Hintergrundes herzustellen. In der Tat erscheint ein Strukturbild um so „deutlicher", je plotzlicher die Ubergange zwischen den hellen und den dunkeln Stellen der Bilder sind. Das Gegenstuck hierzu sind die „verschwommenen" undeutlichen Bilder, bei welchen verhaltnismaßig langsamere Ubergange zwischen dunklen und hellen Stellen auftreten. Das Problem spitzt sich also — die Intensitatsfrage zunächst beiseite gelassen — zu der Frage, ob mit monochromatischem oder mit gemischtem Lichte scharfere Sprunge in den Lichtintensitaten des Praparates herzustellen sind[1])

Die Antwort lautet sowohl bei Praponderanz der Beugungswirkung (Ultramikroskopie) als auch beim Vorherrschen der Brechungserscheinungen (Mikroskopie) unzweifelhaft zugunsten des monochromatischen Lichtes, und zwar wegen der bekannten chromatischen Zerlegung sowohl von gebrochenem als auch von abgebeugtem gemischten Licht[2]). Man stelle sich irgend zwei brechende Medien, im extremen Fall z. B zwei Prismen vor, die zwei Lichtbilder dicht nebeneinander auf einen Schirm werfen. Es fragt sich, ob bei gemischtem oder bei monochromatischem Lichte die beiden Lichtbilder scharfer voneinander getrennt erscheinen, d h einen starkeren Abfall der Lichtintensitat sowohl zueinander wie zum Hintergrund haben werden. Nach dem bekannten Resultat ergibt das monochromatische Licht einen scharfen, gleichmaßig hellen Streifen, um so scharfer und gleichmaßiger, je „monochromer" das Licht

[1]) Uber die speziellen optischen Bedingungen fur das Auftreten von Interferenzen mit moglichst steilen Intensitatsmaxima siehe die Lehrbucher der Optik.

[2]) Es ist hier selbstverstandlich die chromatische Aberration am Objekt, nicht etwa im optischen Apparat gemeint, d. h. eine Storung, die auch bei dem bestmoglichst korrigierten Linsensystem auftritt.

ist. Im Gegensatz dazu ergibt gemischtes Licht ein spektrales Band, dessen Helligkeit an verschiedenen Stellen des Bandes verschieden ist, nämlich ein Maximum innerhalb des Bandes besitzt, und zu beiden Seiten, beim Übergang zum Ultrarot und Ultraviolett stets eine allmähliche Abnahme der Lichtintensität zeigt. In ganz analoger Weise unterscheiden sich auch das oder die Beugungsspektren in gemischtem Lichte von den Beugungsstreifen in monochromatischem Lichte. „Scharfe Interferenzstreifen sind nur möglich in homogenem, also etwa spektal zerlegtem Licht[1]." In allen Fällen zeigt die monochromatische Beleuchtung den größeren Sprung zwischen der Lichtintensität verschieden stark brechender oder beugender Medien. Gäbe es monochromatisches Licht von der gleichen Intensität, wie die des gemischten, so wären ja alle die komplizierten Maßnahmen und Anordnungen zur Herstellung der „Achromasie" überflüssig.

In diesem Vorteil der monochromatischen Beleuchtung liegt die Entkräftung des Einwands, daß auch Beleuchtung mit gemischtem Licht die maximale Brechungsdifferenz, welche zwischen zwei Strukturelementen oder zwischen Objekt und Hintergrund bestehen kann, enthalte und damit ihre Ausnutzung gestatte. Es kommt nicht nur darauf an, den maximalen Brechungsunterschied mit zur Differenzierung zu benutzen, sondern darauf, ihm möglichst allein zu benutzen, da das Hinzukommen jedes kleinern, einer andern Wellenlänge entsprechenden Unterschiedes die Steilheit des Intensitätsabfalls schwächt, die Grenzen zwischen verschieden hell erleuchteten Teilen undeutlicher macht. Dies ist physiologisch genau dieselbe Wirkung, wie die einer allgemeinen Lichtschwächung. Es kommt gar nicht darauf an, daß die Mittelpartien irgendeines Strukturelementes besonders hell oder dunkel sind, sondern darauf, daß der Rand des Elements eine von seiner Umgebung möglichst verschiedene Lichtintensität besitzt[2].

Daß nun eine Chromo-, Mikro- und Ultramikroskopie nicht nur das Resultat einer theoretischen Erörterung darstellt, geht zunächst hervor, daß in neuerer Zeit monochromatische Filter immer mehr auch zur subjektiven (nicht nur photographischen) Mikroskopie empfohlen werden. Man vergleiche z. B. die interessante Arbeit von W. Scheffer, Z. f. wiss. Mikr. 28, 456, 1912, in der auch sehr demonstrative Abbildungen gegeben werden. Siehe weiterhin auch schon H. Ambronn, Ber. Ges. Wiss. Leipzig 48, 134, 1896). Auch die bekannte Verwendung von violetten, gelegentlich aber auch von orangefarbenen Lichtfiltern gehört wenigstens zum Teil (Vermeidung sekundärer Spektren bei monochromatischer Belichtung) hierher. Es geht aus diesen Ergebnissen (speziell auch aus denen von W.

---

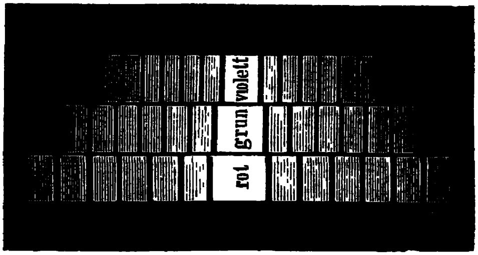
[1]) Siehe H. Scholl, Ann. d. Physik 68, 152 (1899).

[2]) Der Verfasser wäre auf diesen Einwand nicht so ausführlich eingegangen, wenn er ihm nicht von sehr maßgebender Seite gegen die Möglichkeit einer Chromo-Ultramikroskopie entgegengehalten worden wäre.

Scheffer) deutlich hervor, daß die optimale Wellenlänge von Objekt zu Objekt verschieden ist und experimentell ausprobiert werden muß. Für solvatisierte Emulsoide und analoge komplexe Systeme, in denen die disperse Phase vielfach als ein konzentriertes, selbst komplexes Dispersionsmittel aufgefaßt werden kann, wäre ein Hinweis auf die optimale Wellenlänge zu erhalten durch Bestimmung der Änderung der Dispersion mit Erhöhung der Gesamtkonzentration des ganzen Systems usw.

Bestätigungen für die bessere Sichtbarkeit ultramikroskopischer Teilchen in monochromatischem Lichte kann man weiterhin in einigen Beobachtungen von J. Amann (Koll.-Zeitschr. 7, 70, 1910) finden. Bei Versuchen mit einem Kondensor, der starke chromatische Abweichung zeigte und infolgedessen Spektren im Gesichtsfeld entwarf, fand dieser Forscher folgendes: „Es fällt dabei sofort auf, daß die Mizellen in den verschiedenen Spektralbezirken eine sehr

Fig. 46.



Beugung von Licht verschiedener Wellenlänge an einem Spalt

verschiedene Glanzintensität zeigen. Je nach ihrer scheinbaren Färbung glänzen sie stark auf in gewissen Spektralbezirken, während sie in den andern beinahe unsichtbar werden. — Im allgemeinen scheinen die ultramikroskopischen Mizellen im roten und orangeroten, d. h. im langwelligsten Teil des Spektrums am deutlichsten sichtbar zu sein.“ Diese bevorzugte Stellung des langwelligen Spektralbezirks kann nicht nur auf die größere Helligkeit zurückgeführt werden, da ja das Gelb physiologisch mindestens gleich hell erscheint. Vielmehr ergeben u. a. die mikroskopischen Versuche von W. Scheffer, daß bei ausgesprochen gefärbten Objekten gleichfarbige Beleuchtung besonders stark differenzierend wirkt, genau dasselbe beobachtete J. Amann bei den kupferroten Ultramikronen des Berliner Blaus. Wohl aber nimmt der langwellige Teil in der Ultramikroskopie eine besondere Stellung darum ein, weil langwelliges Licht die breitesten Beugungsstreifen ergibt, wie dies beifolgende bekannte Figur 46 zeigt. Auch H. Siedentopf spricht in einer neueren Arbeit (Z. f. wissensch. Mikrosk. 29, 42, 1912) von der Verbreiterung, die das Bild einer ultramikroskopisch dünnen Nadel erhält, „wenn

wir Licht von größerer Wellenlänge, also mehr rotes Licht benutzen." Trotz dieses offenbaren Vorteils langwelliger Strahlen zur Verdeutlichung einer undifferenzierten Struktur sei nochmals darauf hingewiesen, daß keineswegs **stets** das Deutlichkeitsmaximum bei rotem Licht zu erwarten ist, da es ganz von der Natur der Dispersionskurven abhängt, bei welcher Wellenlänge die maximale Brechungsdifferenz auftritt.

Weitere, dem Verfasser erst letzthin bekannt gewordene besonders instruktive Beispiele für die monochromatische Auflösung von in gemischtem Lichte diffusen Beugungsstrukturen bieten die sog. **Fraunhoferschen Aureolen** usw., wie man sie bei der Betrachtung einer Lichtquelle durch angehauchte oder mit Lykopodiumsamen usw. bestreute Glasplatten beobachtet. Von C. **Exner** (Ber. d. Wien. Ak. d. Wiss. 76 [2], 522, 1878) und W. **Donle** (Wiedem. Ann. 34, 801 (1888); daselbst weitere Literatur) wurde nun festgestellt, daß diese rötlichgelbe Opaleszenzfarben zeigenden, bei gemischtem Licht gleichmäßig erhellten Systeme aufgelöst werden bei monochromatischer, speziell roter Beleuchtung in ein System von „überaus zahlreichen, durch dunkle oder durch lichtschwächere Zwischenräume getrennten Pünktchen. — Die Aureole erscheint nicht mehr kontinuierlich, sondern rotpunktiert auf dunklem Grunde (W. **Donle**, l. c.)." Die Theorie, welche W. **Donle** für diese Erscheinung gibt, ist genau die gleiche, wie sie, ohne Kenntnis dieser interessanten Arbeiten, oben von neuem zu geben versucht wurde. „Die erwähnten Pünktchen sind in Wirklichkeit kleine erste Beugungsspektren, die noch deutlich rot gesäumt sind, die übrigen Farben geben wegen der Übereinanderlagerung einer Reihe von solchen kleinen Spektren im selben Punktpaar, die ja von verschiedenen, aber analog angeordneten Partien der bestreuten Platte herrühren, möglicherweise auch infolge der Überdeckung durch zweite, nahezu auf dieselbe Stelle treffende kleine Spektra, in ihrer Zusammenwirkung einen gelblichweißen, vielleicht auch schwach orangefarbenen Ton. Nimmt man nun durch ein rotes Glas alle andern Farben außer der roten hinweg, so bleibt offenbar nur der rote Saum jedes dieser kleinen Spektren, während die übrigen Farben und somit der gelblichweiße Rest eines solchen Pünktchens verschwunden ist. Die Aureole erscheint nicht mehr kontinuierlich, sondern rotpunktiert auf dunklem Grunde. Als weiterer Beweis mag noch angeführt werden, daß die Punktierung um so bestimmter auftritt, je besser das Glas nur eine Farbe durchläßt, bei einem hellen roten Glas, das nur ganz schwache Absorption im Grün zeigt, ist dieselbe kaum wahrzunehmen, dagegen tritt dieselbe stets bei Anwendung von Natriumlicht auf."

Ganz analoge Beobachtungen mit grundsätzlich den gleichen Erklärungen gab C. **Exner**. In der Zusammenfassung dieser Versuche von J. M. **Pernter** (Sitz. Ak. Wiss. Wien, **106**, IIa, 135, 447; Meteorol. Optik S. 445) heißt es: „Er brachte ein Gitter einiger tausend sehr feiner Nadelstiche vor das Objektiv des Fernrohrs und erhielt so die Fraunhofersche Beugungserscheinung so vergrößert, daß die Aureole

allein das Gesichtsfeld ausfüllte. Brachte man nun ein rotes Glas vor das Auge, so erschien die Aureole nicht gleichmaßig erhellt, sondern zusammengesetzt aus uberaus zahlreichen, durch dunkle Zwischenraume getrennten hellen Punktchen" C. Exner nannte diese Erscheinung die „Granulation" usw. —

Die Hauptschwierigkeit bei der praktischen Anwendung ist die Herstellung genugend intensiven monochromatischen Lichtes. Man konnte an gefärbte Flammen, Bogen usw. denken, doch ist wohl am vorteilhaftesten die Vorschaltung eines sehr kleinen Prismas, oder noch besser Beugungsgitters, dessen Spektrum etwa dieselbe Größe wie die des erleuchteten Gesichtsfeldes hat, so daß ein Vergleich sämtlicher Spektralbezirke gleichzeitig moglich ist, unter möglichst geringer Schwachung der Lichtstarke usw.[1]).

---

[1]) Es wurde den Verfasser freuen, falls eine der optischen Werkstatten obige Anregung aufnehmen und die konstruktive sowie apparative Seite der Frage durchfuhren wurde

---

Viertes Kapitel.

Polarisation in kolloiden Systemen.

§ 11. Theoretisches über Polarisation in Dispersoiden.

1. Allgemeines. Unter der Polarisation eines Lichtstrahles versteht man bekanntlich seine Eigentümlichkeit, in verschiedenen Richtungen des Raumes verschiedene Eigenschaften aufzuweisen. Stellt man sich einen Lichtstrahl als das Resultat lebhaft schwingender Elektronen vor, so finden diese Schwingungen beim natürlichen Lichtstrahl gleichmaßig in jeder Richtung des Raumes senkrecht zur Achse des Strahls statt. Schwingen die Elektronen nur in einer Richtung, d. h. geradlinig in einer zum Strahl senkrechten Ebene, so nennt man den Lichtstrahl linear oder geradlinig polarisiert, die zur Schwingungsrichtung senkrechte Ebene die Fresnelsche Polarisationsebene Je nach der Drehung, welche ein solcher „planparalleler“ Lichtstrahl um seine Achse erhalt, zeigt er offenbar verschiedene Eigenschaften. Finden die Schwingungen nicht in einer Ebene, sondern in einem Raume von elliptischem oder kreisformigem Querschnitt statt, so spricht man von elliptischer und zirkularer Polarisation. Eine Vorrichtung zur Herstellung solcher Polarisationszustande nennt man Polarisator, eine solche zur Feststellung derselben Analysator[1]).

Man erkennt den Polarisationszustand eines Lichtstrahls am bequemsten durch Betrachtung mit dem Nicol, eines aus zwei aneinander gekitteten Kalkspatprismen bestehenden Analysators. Bei geradliniger vollstandiger Polarisation ergibt die Drehung des Nicols zweimal vollstandiges Ausloschen und zweimal ein Lichtmaximum. Ein gewohnlicher und ein

---

[1]) Naheres uber Polarisation vgl. die Lehrbücher.

zirkular polarisierter Strahl geben bei allen Stellungen des Analysators gleiche Helligkeit. Ein nur teilweise linear polarisierter und ein elliptisch polarisierter Strahl geben beim Drehen des Nicols zwar Änderungen der Helligkeit, doch beobachtet man insbesondere nie völlig Dunkelheit. Um nun weiterhin einen zirkular polarisierten von einem gewöhnlichen Lichtstrahl, ferner einen elliptisch polarisierten von einem nur teilweise geradlinig polarisierten zu unterscheiden, muß man die Lichtstrahlen vor ihrem Eintritt in den Analysator durch ein dünnes Gips- oder Glimmerblättchen hindurchschicken (sog. Viertelwellenplättchen, Kompensator). Zirkulär polarisiertes Licht unterscheidet sich dann von gewöhnlichem dadurch, daß bei ersterem eine Schwächung des Lichtes beim Drehen des Nicols eintritt, dagegen nicht beim letzteren. Tritt völlige Dunkelheit dabei auf, so ist der Strahl vollständig zirkular polarisiert. Elliptisch polarisiertes Licht unterscheidet sich von teilweise geradlinig polarisiertem Lichte dadurch, daß ersteres bei bestimmter Stellung des Blättchens und Drehen des Nicols vollständig ausgelöscht wird, letzteres jedoch nicht. Teilweise elliptisch polarisiertes Licht endlich unterscheidet sich von teilweise geradlinig polarisiertem Licht dadurch, daß die Stellungen des Nicols, bei denen das Helligkeits- und das Dunkelheitsmaximum eintritt, bei teilweise geradlinig polarisiertem Licht nicht durch das Viertelwellenblättchen geändert werden, wohl aber beim teilweise elliptisch polarisierten.

In dispersen Systemen tritt bei weitem am häufigsten lineare, und zwar sowohl partielle wie totale lineare Polarisation auf.

Von besonderm Interesse ist nun eine Aufzählung der Möglichkeiten, bei denen natürliches Licht teilweise oder ganz in polarisiertes verwandelt werden kann. Es interessiert uns dabei besonders die am häufigsten auftretende lineare Polarisation.

a) Reflexion. Fallen gewöhnliche Lichtstrahlen auf die Oberfläche von gewöhnlichen, nicht metallischen, isotropen Körpern, so sind die reflektierten Strahlen stets teilweise polarisiert. Der Anteil des polarisierten Lichtes variiert mit dem Einfallswinkel und erreicht ein Maximum (totale Polarisation) bei demjenigen Einfallswinkel, für welchen der von

dem reflektierten und dem gebrochenen Strahl eingeschlossene Winkel ein rechter ist (Gesetz von D. Brewster). Es ist mit andern Worten die Tangente des Winkels der totalen Polarisation gleich dem Brechungsquotienten der spiegelnden Substanz. Je großer letzterer, um so großer die Tangente und der optimale Einfallswinkel. Bei spiegelnden Flächen mit großem Brechungsquotienten wird also die Polarisation schon bei geringer Neigung der Flache zu dem auffallenden Strahl total sein. — Bei Metallen und bei andern schon in kleinen Schichten stark undurchlässigen Stoffen (Kohle usw.) findet bei einmaliger Reflexion nie eine vollständige Polarisation statt.

b) Brechung. Wie aus dem engen Zusammenhang zwischen Spiegelung und Brechung einleuchtet, findet auch bei der Brechung Polarisation statt, und zwar senkrecht zur Einfallsrichtung, wobei die Polarisationsebenen von gebrochenen und reflektierten Strahlen senkrecht zueinander stehen. Die Polarisation der gebrochenen Strahlen ist in der Regel viel schwacher als die der reflektierten Strahlen, insbesondere bei einmaliger Brechung nie vollständig. Eine besondere Stellung nimmt die Polarisation bei der Doppelbrechung gewisser Kristalle (Kalkspat usw.) ein, die durch besondere Vollstandigkeit, Mannigfaltigkeit und bequeme Herstellung ausgezeichnet ist (vgl. hierzu Kap. 7 uber Doppelbrechung in Kolloiden).

c) Beugung. Auch bei der einmaligen Beugung tritt eine teilweise Polarisation auf, die in noch unbekannter Weise bemerkenswert stark von der Substanz des Schirmes oder Loches beeinflußt wird[1]).

d) Emission. Endlich ist auch bei der Emission selbstleuchtender Korper z. B. eines gluhenden Platindrahtes eine teilweise Polarisation gefunden worden Ob gleiches z. B. fur phosphoreszierende Stoffe gilt, ist dem Verfasser nicht bekannt, erscheint aber nicht ausgeschlossen.

2. Allgemeines über Polarisation in dispersen Systemen.

Eine ganz besondere Stellung nehmen nun disperse, überhaupt Systeme mit großer spezifischer Oberflache (Lamellen, Fäden usw.) in bezug auf die

[1]) Siehe O. D. Chwolson, Lehrb d. Physik, II, 676.

Polarisationserscheinung dadurch ein, daß *die Hauptursachen für die Polarisation* (Spiegelung, Brechung und Beugung) *in ihnen in extremer Häufigkeit oder Wiederholung auftreten.* Wären nicht die Kristalle mit ihren besonders ausgezeichneten Fähigkeiten zur Polarisation so bequeme Polarisatoren, so würden disperse Systeme als vortreffliche Ersatzapparate an ihre Stelle treten können. Tatsächlich werden z. B. Systeme von eng aufeinander geschichteten dunnen Glasplatten („Glasplattensatz") als Polarisatoren (und Analysatoren) benutzt, und ebenso ergibt eine feine Suspension von Mastix in Wasser ein viel gebrauchtes stark polarisierendes Vergleichssystem.

Es liegt diesen Erscheinungen die Tatsache zugrunde, daß der Anteil an polarisiertem Licht, welchen ein Lichtbundel bei erstmaliger *Reflexion* und Brechung enthalt, zunimmt bei einer zweiten und dritten Wiederholung der genannten Vorgänge. So ist z. B. die Polarisation infolge Brechung in *einer* Glasplatte sehr gering, oft überhaupt kaum nachweisbar, dagegen sehr erheblich bis fast vollständig nach dem Durchgang durch einen Glasplattensatz aus möglichst vielen dunnen Blättchen. Ganz ahnliches gilt für die Polarisation durch Reflexion an Metalloberflachen; auch hier ist häufig bei einmaliger Reflexion eine Polarisation auch unter dem optimalen Winkel uberhaupt nicht nachzuweisen, wahrend bei *mehrfacher* Reflexion sogar totale Polarisation auftreten kann. Beim Blei, Kobalt usw. ist hierfur nur eine kleine Anzahl von Reflexionen notig, dagegen sehr viele z. B. beim Silber[1]). Es erscheint auch einleuchtend, daß bei der „diffusen" Strahlung, die ein Lichtstrahl beim Durchgang durch ein Dispersoid erhalt, der optimale Winkel, bei welchem totale Polarisation durch Reflexion eintritt, haufiger angetroffen werden wird, als bei nur einmaliger Reflexion in gegebener Winkelstellung. Auch die Veranderung der Stellung der reflektierten Oberflachen infolge der *Brownschen* Bewegung kann in diesem Sinne zur Vervollstandigung der Polarisation beitragen. Ahnliches gilt fur die Polarisation infolge wiederholter Beugung, so daß z. B. eine Zunahme derselben mit steigender Konzentration theoretisch erwartet werden konnte (siehe Beispiele hierfur weiter unten S. 225 ff). „Dieses

---

[1]) Vgl. O. D. *Chwolson*, Lehrb d. Physik II, 877.

Resultat ist leicht vorauszusehen, da das von einem Teilchen abgebeugte Licht dazu beiträgt, die andern zu erleuchten, und da diese sukzessiven Beugungen die zu beobachtende Polarisation immer deutlicher und deutlicher machen müssen" (A. Cotton und H. Mouton, Les Ultramicroscopes, Paris 1906, S. 170).

Allerdings stehen diesen Vorteilen für eine ergiebige Polarisation in dispersen Systemen auch gewisse Nachteile entgegen. So wird z. B. bei der Polarisation durch Reflexion ein total polarisierter Strahl völlig ausgelöscht, wenn er auf eine zweite Reflexionsebene fällt, die um 90° gegen die erste Reflexionsebene gedreht liegt. Es kann also auch eine Vernichtung der Polarisation durch zu häufige Wiederholung des zur Polarisation führenden Vorganges eintreten. Dies gilt speziell für die Polarisation durch wiederholte Beugung, die wichtigste Ursache der Polarisation in kolloiden Systemen. Bei mehrmaligem Durchgang durch beugende Dispersoide bleibt zwar, wie J. L. Soret[1]) gezeigt hat, die Lage der Polarisationsebene und der Winkel maximaler Polarisation derselbe, doch kann der Betrag der Polarisation erheblich abnehmen. Insbesondere gelten diese die Polarisation hemmenden Einflüsse für Dispersoide von großer Konzentration; wie weiter unten gezeigt werden wird, ergeben genügend verdünnte hochdisperse Systeme trotz unzählbar häufiger Wiederholung des Beugungsvorganges totale Polarisation. Andererseits läßt sich also von vornherein eine Abnahme der Polarisation bei zu dichter Lagerung der Teilchen erwarten

Daß fernerhin auch eine anisodimensionale Gestalt, z. B. längliche Form der Teilchen, die Totalität der Polarisation verhindern kann, ist von Lord Rayleigh[2]) theoretisch gezeigt worden.

In der klassischen Physik pflegt man diese Polarisationsphänomene in Dispersoiden als Polarisationen bei der sog „innern Diffusion des Lichtes in trüben Medien" zu bezeichnen, ohne im einzelnen die Anteile zu trennen, welche Reflexion, Brechung und Beugung an diesen Erscheinungen haben. Als der wichtigste Fall einer solchen Polarisation durch „innere

---

[1]) J. L. Soret, Ann chim. et phys. [6] 14, 503 (1888).
[2]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. [5] 47, 383 (1899)

Diffusion" erscheint die Polarisation des diffusen Himmelslichtes — ein außerordentlich eingehend behandeltes Problem der kosmischen Physik (siehe weiter unten)

Man kann bei Betrachtung der Polarisationsphänomene in dispersen Systemen zunächst die Gesamtpolarisation des ganzen Dispersoids untersuchen Die mikro- und ultramikroskopische Sichtbarmachung ermoglicht aber sodann auch das Studium der Polarisation individueller disperser Teilchen. Die hierbei auftretenden Erscheinungen der Einzelpolarisation sollen nach Besprechung der Gesamtpolarisation geschildert werden.

Die Methodik zur Untersuchung der Gesamt- und Einzelpolarisation in dispersen Systemen unterscheidet sich nicht von der der gewohnlichen Polarisationsbeobachtungen und -messungen. Wegen Einzelheiten muß auf die Lehrbücher und speziell auf die weiter unten zitierten Abhandlungen verwiesen werden. Falls nicht anders bemerkt, beziehen sich die wiedergegebenen Zahlen stets auf die Polarisation, die man bei orthogonaler Stellung des Polariskops (resp bei einer Neigung von 0°) beobachtet.

§ 12. Experimentelles über Gesamtpolarisation in Dispersoiden.

1. Experimentelles uber Polarisation in gasformigen Dispersoiden.

Zu den fruhesten und am eingehendsten in bezug auf Polarisation studierten dispersen Systemen gehoren gasformige Systeme wie z. B. Nebel, Rauch, insbesondere das komplexe gasformige Dispersoid der Erdatmosphäre. Ziehen wir zunachst solche Systeme in Betracht, deren Polarisation im Laboratorium naher untersucht worden ist, so sind als die ersten dieser Art Weihrauch und Tabakrauch usw. zu nennen, an denen bereits im Jahre 1860 G Govi[1]) lineare Polarisation feststellte Diese Arbeiten blieben indessen unbeachtet und 9 Jahre später unternahm J Tyndall[2]), anscheinend ohne Kenntnis der Arbeiten von Govi, seine beruhmten Untersuchungen uber Nebel, die auf photo-

---

[1]) G Govi, Compt. rend. 51. 36, 669 (1860)

[2]) J Tyndall, Phil. Mag [4] 37, 385 ff. (1869).

chemischem Wege durch Zersetzung z. B. von Amylnitrit mit Salzsäuregas usw. bei intensiver einseitiger Belichtung erzeugt werden. Wurden die Verdunnungen der Reaktionskomponenten recht hoch gewahlt, so entstanden zunachst schön blau gefärbte, sehr hochdisperse Wolken, die mit zunehmender Konzentration zu gröber dispersen weißlichen Nebeln sich umbildeten. Von besonderem Interesse sind nun die Polarisationsphanomene dieser Wolken.

Bei Betrachtung zunachst des von den hochdispersen blauen Wolken ausgesandten Lichtes mit einem Analysator erwies sich das letztere als geradlinig polarisiert, außerdem aber, und zwar speziell in den ersten hochstdispersen Stadien als total polarisiert. Bemerkenswert war ferner, daß der optimale oder totale Polarisationswinkel ein Rechter war, d. h. daß bei Betrachtung vertikal zur Langsrichtung des „Tyndallkegels“ die Polarisation ihr Maximum hatte Auch bei schräger Betrachtung der Kegel konnte polarisiertes Licht nachgewiesen werden, indessen um so weniger, je kleiner der Beobachtungswinkel zur Achse des Lichtkegels war

Von großem Interesse sind nun die Veranderungen, welche der Polarisationszustand bei der allmahlichen Kondensation, d. h. bei der Vergroberung des Dispersitatsgrades und gleichzeitigen Erhöhung der Konzentration durchmachte. Allmählich, während die blaue Farbe der hochdispersen Systeme verschwand und einem weißlichen Grau Platz machte, wurde bei vertikaler Betrachtung des Kegels die Polarisation immer unvollständiger. Im Endzustande, bei dem sich dicke weiße Nebel gebildet hatten, konnte zuweilen bei vertikaler Betrachtung uberhaupt keine Polarisation mehr wahrgenommen werden. Wohl aber wurde eine Polarisation wahrgenommen, wenn man dann den Winkel schräg zur Lichtachse einstellte. Der Winkel der maximalen Polarisation veränderte sich mit andern Worten bei Verringerung des Dispersitatsgrades und Erhohung der Konzentration, und zwar wurde er (gegen die Einfallsrichtung gesehen), in allen Fallen kleiner. So betrug er in einem Falle am Schluß des Experiments statt 90° nur noch 12 oder 13°. Bei Schießpulverrauch nahm er mit steigender Konzentration ab von 63° auf 50°, 47°, 42° und 38°.

Wichtig ist der Nachweis von J Tyndall, daß die geschilderten Polarisationszustände regelmäßig und in gleicher

Weise auftreten, *gleichgultig* von welcher Beschaffenheit, speziell auch von welchem Brechungsvermögen die betreffenden kleinen Teilchen sind, die das Licht bei einseitiger Belichtung polarisieren. In der Tat verhielten sich die allerverschiedensten Dispersoide ganz gleichartig. Über die theoretische Bedeutung dieses interessanten Resultates siehe weiter unter § 13.

Eine andere Art gasformiger Dispersoide wurde von A. *Bock*[1]) in bezug auf Polarisation untersucht. Bringt man nach R. *von Helmholtz*[2]) in die Nahe eines z. B. aus einer Duse ausstromenden Wasserdampfstrahles Säuren, Salze usw., so nimmt derselbe bei geeigneter Verdünnung prachtvolle Farben an, von denen ein Blau besonders auffällig und stabil ist. (Es handelt sich dabei um die Kondensation des Wasserdampfs, um die elektrisch geladenen Teilchen der genannten Stoffe; siehe hierzu Kap. 8) Untersucht man zunächst bei gewohnlichem diffusen Tageslicht den Polarisationszustand des von dem Dampfstrahl ausgesandten Lichtes, so findet man in *keiner* Richtung merkliche Polarisation. Bei *einseitiger* (*Tyndall*-)beleuchtung jedoch findet ebenfalls *senkrecht* zur Lichtrichtung starke Polarisation statt.

Von besonderm Interesse ist noch die Feststellung, daß nur die *roten*, *gelben* und *grunen* Strahlen des gemischten Lichtes polarisiert erscheinen, *nicht* jedoch die *blauen* und *violetten* Strahlen.

Es ergibt sich aus diesen wichtigen Arbeiten uber die Polarisation nichtmetallischer gasformiger Dispersoide, daß *wir es bei Systemen mit typisch kolloidem Dispersitatsgrade mit einer durch Beugung entstandenen Polarisation zu tun haben.* Wie weiter unten gezeigt werden wird, gilt dies auch fur nichtmetallische Kolloide mit *flussigem* Dispersionsmittel. Erst bei Zustandsanderungen, speziell Dispersitatsverringerungen kolloider Systeme, konnen Polarisationserscheinungen auftreten, die auf die Wirkung normaler Reflexion und Brechung zurückzufuhren sind.

Man kann die Tatsache, daß kolloide und hohere disperse Systeme (von Metallsolen einstweilen abgesehen) bei der Be-

---

[1]) A. *Bock*, Wiedem Ann. d. Physik 68, 674 (1899)
[2]) R. *von Helmholtz*, Wiedem. Ann d Physik 32, 9 (1887)

leuchtungsanordnung des Tyndallkegels vollständig polarisiertes Licht senkrecht zur Beleuchtungsachse geben, als Charakteristikum des „eigentlichen" Tyndallkegels benutzen, im Gegensatz zu der seitlichen Strahlung weniger disperser Systeme, z. B eines gewöhnlichen Staubkegels, der eine nur partielle Polarisation zeigt. Findet man also totale lineare Polarisation senkrecht zur Strahlenrichtung, so kann man mit einiger Sicherheit schließen, ein System von kolloiden oder noch höhern Dispersitätswerten vor sich zu haben. Natürlich handelt es sich hier nur um ein qualitatives Kennzeichen, das streng nur sehr verdünnte Dispersoide ergibt, entsprechend den obigen Ausführungen über den Einfluß der Konzentration. In Wirklichkeit wird man bei der quantitativen polariskopischen Untersuchung von Tyndallkegeln sehr verschiedene Grade von Totalität der Polarisation finden.

Anhangsweise sei noch kurz auf die analogen Polarisationserscheinungen hingewiesen, welche das kosmische Dispersoid der Erdatmosphäre zeigt[1]). Zunächst findet sich auch hier das Maximum der Polarisation in einem Winkel von 90° zur Richtung der einfallenden Strahlen (Es handelt sich natürlich nicht um die Polarisation der direkten Sonnenstrahlen, sondern um die des diffusen Himmelslichtes.) Ferner nimmt auch hier die Vollständigkeit der Polarisation ab, falls das reine Himmelsblau durch Dunst usw. weißlich verschleiert wird, d. h. falls grober disperse Teilchen in der Atmosphäre schweben Der größere Wechsel speziell an atmosphärischer Feuchtigkeit im Sommer findet seinen Ausdruck in der viel variableren Polarisation des Himmelslichtes zu dieser Zeit als im Winter Insbesondere ist endlich auch die Abhängigkeit der Polarisation des Himmelslichtes von der Wellenlänge außerordentlich ähnlich derjenigen, wie sie z. B. von A. Bock für den blauen Dampfstrahl gefunden wurde. Nach J. M. Pernter (l. c) ist die Polarisation des weißlichen Himmelslichtes bei weitem am stärksten im Rot, um mit Abnahme der Wellenlänge ebenfalls erheblich abzunehmen. Als einziger Unterschied zwischen

---

[1]) Aus der überreichlichen Literatur über diesen Gegenstand sei nur genannt die fundamentale Arbeit von J. M. Pernter, Denkschr. Ak. d. Wiss. Wien 73, 301 (1901), in der sich weitere Literaturangaben finden. Vgl auch die Lehrbücher der Physik (z. B O. D Chwolson, 2, 883) und die der kosmischen Physik.

dem Verhalten usw. der Nebel von J. Tyndall und A. Bock und dem des Himmelslichtes ist nach J. M. Pernter die Tatsache zu nennen, daß bei gröber dispersen Systemen der ersten Art ein Zustand eintritt, bei dem senkrecht zur Richtung des Lichtstrahles überhaupt keine Polarisation mehr zu beobachten ist, während J. M. Pernter auch bei relativ trübem Himmelslicht immer noch einige Polarisation fand. Den Grund hierfür sieht dieser Forscher in der viel größeren Gleichkörnigkeit (Isopsegmatie) der natürlichen Wolken, verglichen mit den künstlich erzeugten; bei Besprechung der Polarisation in flüssigen Dispersoiden wird hierauf noch näher eingegangen werden (siehe weiter unten S. 225).

2. Experimentelles über Gesamtpolarisation in flüssigen, nichtmetallischen Dispersoiden.

Zur Untersuchung der Gesamtpolarisation in flüssigen Dispersoiden sind insbesondere Mastixsuspensionen, wie man sie durch Eintropfeln verdünnter alkoholischer Lösungen in destilliertes Wasser herstellt, vielfach benutzt worden. Die Polarisation in solchen Systemen wurde untersucht besonders eingehend von J. M. Pernter[1]), ferner von E. Müller[2]). Messungen der Gesamtpolarisation an andern gröbern Dispersoiden sowie nichtmetallischen kolloiden Systemen stellten an R. Threlfall[3]) (Eisenhydroxydsol), F. Ehrenhaft[4]) (Arsentrisulfidsol, Kieselsäure, Eisenhydroxydsol) und E. Müller l. c. (Kupfernatriumsilikat in wäßriger Lösung). Da das polariskopische Verhalten dieser Systeme trotz ihrer großen chemischen Verschiedenartigkeit sehr ähnlich ist, seien sie gemeinschaftlich besprochen.

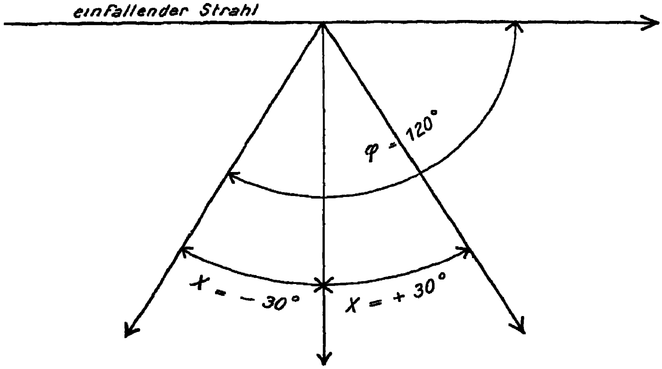
Soweit bekannt, zeigen alle diese Systeme lineare Polarisation.

I. Größe des Winkels maximaler Polarisation in nichtmetallischen wäßrigen Dispersoiden. In Mastixsuspensoiden beträgt nach den Messungen von J. M. Pernter und E. Müller der Winkel maximaler Polarisation stets 90°. Man erhält also die größte Menge polarisierten Lichtes

[1]) J. M. Pernter, Denkschr. Ak. d. Wiss. Wien 73, 301 (1901)
[2]) E. Müller, Ann. d. Physik [4] 24, 1 (1907)
[3]) P. Threlfall, Phil. Mag. 38, 445 (1894)
[4]) F. Ehrenhaft, Ann. d. Physik 21, 489 (1903)

bei senkrechter Betrachtung des Lichtkegels, wahrend bei einer Neigung des Polariskopes sowohl in die Richtung als auch gegen die Richtung des einfallenden Strahles die Polarisation schwächer wird. Zuweilen wird der Winkel von 90° als Nullage notiert, und die Abweichung von ihr als Neigung x des Polariskopes bezeichnet, die positiv und negativ gerechnet werden kann, wie dies Fig. 47 zeigt. Im vorliegenden Buche ist indessen stets der Winkel φ als Charakteristikum der Neigung des Polariskops gewählt worden; φ ist also $90 + x^0$ bei stumpfen Winkeln in der Richtung des einfallenden Strahles, dagegen $90 - x^0$ bei spitzen Winkeln bei derselben Blickrichtung.

Fig. 47.



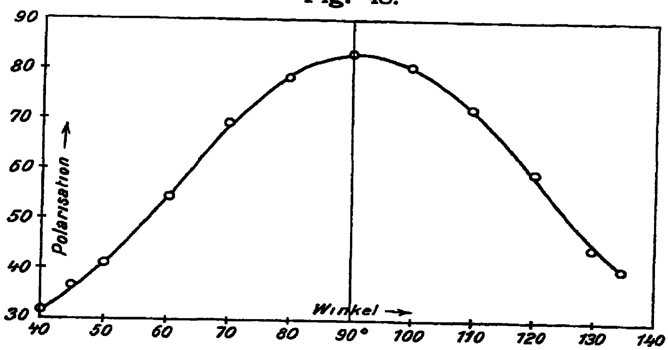
In den Figuren ist dabei konsequent angenommen worden, daß der einfallende Lichtstrahl von links kommt[1]).

Tab. 12
Abhängigkeit der Polarisation eines Mastixsuspensoids vom Winkel zum einfallenden Strahl
(nach E. Muller).

φ	40°	45°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	135°
P	0.312	0.365	0.410	0.544	0.687	0.787	0.731	0.812	0.724	0.597	0.448	0.409

[1]) In der Arbeit von E. Muller ist umgekehrt die Richtung des einfallenden Strahles von rechts, sowie eine entgegengesetzte Notierung der Vorzeichen von x gewählt. Die Tabellen sind obigen Festsetzungen entsprechend konsequent umgeschrieben, die Figuren umgezeichnet worden. Bezuglich einiger Korrekturen der benutzten Werte von φ vgl. die Originalabhandlung

Fig. 48.



Abhängigkeit der Polarisation eines Mastixsuspensoids vom Winkel zum einfallenden Strahl (nach E. Müller).

Tab. 13.
Abhängigkeit der Polarisation bei nichtmetallischen Kolloiden vom Winkel zum einfallenden Strahl (90° = 0).

Arsentrisulfidsol (F. Ehrenhaft) I		II		Eisenhydroxydsol (F. Ehrenhaft)	
φ	P	φ	P	φ	P
70°	0.725	**90°**	**0.808**	**90°**	**0.701**
80°	0.780	100°	0.715	100°	0.688
85°	**0.844**	110°	0.686	110°	0.682
90°	0.838	120°	0.670[1])	120°	0.602
100°	0.757	130°	0.589		

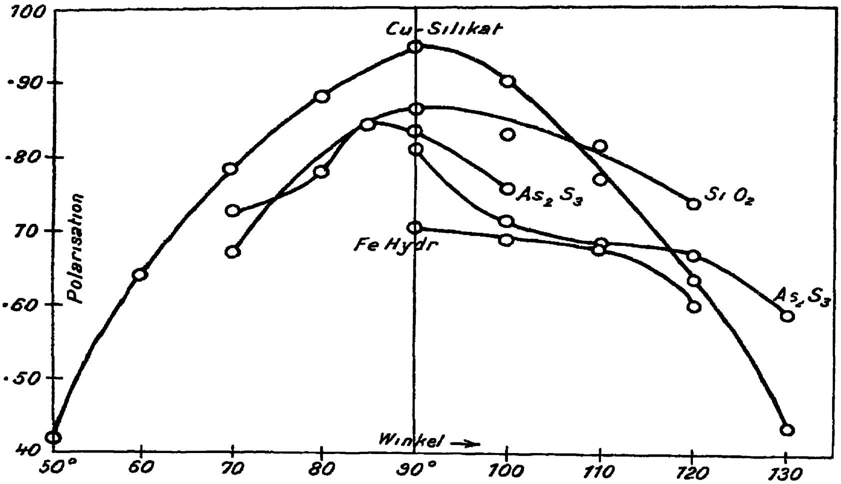
Kieselsäure (F. Ehrenhaft)		Kupfernatriumsilikat (E. Müller)	
φ	P	φ	P
70°	0.669	50°	0.427
80°	0.788	60°	0.639
90°	**0.857**	70°	0.783
100°	0.829	70°	0.883
110°	0.817	**90°**	**0.944**
120°	0.737	100°	0.900
		110°	0.768
		120°	0.633
		130°	0.435

[1]) In der Originalfigur von F. Ehrenhaft findet sich statt .670 ein Wert von ca. .620 eingezeichnet

Tabelle 12 und Fig 48 zeigt dies Verhalten bei einem 0 04 %igen Mastixsuspensoid nach Messungen von E. Müller; P ist der Bruchteil des polarisierten Lichtes, vollständige Polarisation = 1 gesetzt. Die Kurve zeigt eine zu 90° fast symmetrische Gestalt.

Bei nichtmetallischen typischen Kolloiden ist die Lage des Polarisationsmaximums nach den Versuchen von R. Threlfall, E. Müller und F. Ehrenhaft eine ähnliche, wie voranstehende

Fig. 49.



Abhängigkeit der Polarisation bei nichtmetallischen Kolloiden vom Winkel zum einfallenden Licht (nach F. Ehrenhaft und E. Müller).

Tab. 13 fur Arsentrisulfidsol, Eisenhydroxydsol, Kieselsaure und Kupfernatriumsilikatsol zeigen. Deutlicher ergibt sich das Verhalten aus Fig. 49. Es zeigt sich, daß beim Arsentrisulfidsol, dem einzigen ausgesprochen suspensoiden Sol, das Polarisationsmaximum bei einem etwas kleinern Winkel (ca. 87°) liegt. Ob dies mehr als Zufall ist, müßte durch neue umfassendere Messungen sichergestellt werden. Ebenfalls fehlen die so besonders wichtigen Messungen über die Variation des maximalen Polarisationswinkels mit dem Dispersitatsgrad nichtmetallischer Kolloide. Nicht einmal Messungen über die eventuelle Variation des Winkels bei spontanen Zustandsände-

rungen (z. B. beim Altern) hat der Verfasser finden können[1]). Es ist anzunehmen, daß sich wäßrige Kolloide analog den Tyndallschen Nebeln verhalten werden, insofern als auch hier mit abnehmendem Dispersitätsgrad das Polarisationsmaximum sich bei kleineren Winkeln einstellen wird. Auch über die Abhängigkeit des Winkels maximaler Polarisation von der Konzentration des Systems, sowie schließlich von der Intensität des einfallenden Lichtes liegen für nichtmetallische flüssige Dispersoide Messungen nicht vor.

Endlich seien noch einige Beobachtungen mitgeteilt, die sich auf die Abhängigkeit des maximalen Polarisationswinkels von der Wellenlänge des benutzten Lichtes beziehen. Es ergibt sich das sehr interessante Resultat, daß das Maximum für verschiedene Wellenlängen z. B. bei Mastixdispersoiden bei verschiedenen Winkeln zum einfallenden Strahl liegt, bemerkenswerterweise aber erst bei höheren Konzentrationen dieser Systeme. Nach J. M. Pernter (l. c) nimmt bei Mastixsuspensoiden bis zu 1.5 $^0/_0$ der Betrag der Polarisation bei allen Wellenlängen ab mit wachsender Neigung des Polariskopes über 90°. Für 3 und 6 $^0/_0$ige Dispersoide erhielt dieser Forscher indessen folgende Resultate (Tab. 14).

Tab. 14.
Abhängigkeit der Polarisation von Licht verschiedener Wellenlänge bei konzentrierten Mastixsuspensoiden vom Winkel zum einfallenden Strahl (nach J. M. Pernter).

	3 %					6 %			
	P					P			
φ	Weiß	Violett	Grün	Rot	φ	Weiß	Violett	Grün	Rot
90°	**0.8702**	0.6630	0.7558	**0.8028**	90°	**0.6626**	0.3955	0.5678	**0.7660**
97°	0.7771	**0.7466**	**0.7793**	0.7547	97°	0.6101	**0.4741**	**0.6184**	0.6561
105°	0.7547	0.6401	0.7022	0.6717	105°	0.6018	0.3551	0.5045	0.4540

[1]) Überhaupt wäre ein systematisches experimentelles Studium der Gesamtpolarisation in kolloiden Systemen bei Variation von Art des Kolloids, Dispersitätsgrad, Konzentration, Wellenlänge und Intensität des angewandten Lichtes ebenso interessant wie dankbar. Einzuschließen wären aus mehrfachen Gründen auch nichtwäßrige Dispersoide.

Im Violett und Grun liegt also das Polarisationsmaximum nicht bei 90°, sondern bei einem etwas größeren Winkel, diese Erscheinung wird um so deutlicher, je konzentrierter das System ist. Auch hier wären ausführlichere Untersuchungen von großem Interesse.

Nach den mehr qualitativen Beobachtungen von R. Threlfall (l. c.) an groberen Dispersionen liegt das Maximum der Polarisation hier anscheinend unter allen Umständen in der Nähe von 90° zum einfallenden Strahl.

II. Betrag der Polarisation in nichtmetallischen wäßrigen Dispersoiden. Was zunächst die Abhängigkeit des Betrages der Polarisation von der speziellen Beschaffenheit des Dispersoids (suspensoid, emulsoid, schwach oder stark solvatisiert usw.) anbetrifft, so ergibt sich aus den spärlichen diesbezuglichen Resultaten in Tab. 12 und 13 kein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Klassen dieser Systeme. Die höchsten Zahlen finden sich bei Kieselsaure und Kupfernatriumsilikatsol (.857 und .944), so daß man meinen könnte, in emulsoiden, stark solvatisierten Systemen die starkste Polarisation zu beobachten. Indessen sind von J. M. Pernter (l. c.) auch Mastixsuspensoide gemessen worden, die im Maximum fur weißes Licht Polarisationswerte von ca .95 zeigten. Nach den oben besprochenen Untersuchungen von J. Tyndall ist ein besonderer Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Dispersoides nicht zu erwarten, wenn schon mit dieser Bemerkung keineswegs der eingehenderen Untersuchung dieser Frage vorgegriffen werden soll.

Uber die ganz besonders wichtige Abhangigkeit des Polarisationsbetrages vom Dispersitatsgrad liegen einige Beobachtungen vor, die sich auf die nur qualitativ charakterisierte Dispersitätsverringerung beim Altern von Mastixsuspensoiden beziehen. Von J. M. Pernter (l. c.) wurde die Polarisation (bei 90°) einer Serie dieser Systeme untersucht: a) gleich nach der Herstellung; b) nach 4 Stunden; c) nach ca. 1 Tag. Die Resultate (fur weißes Licht) sind in Tab. 15 wiedergegeben.

Ein Vergleich der Horizontalreihen ergibt ziemlich komplizierte Resultate. Bei dem verdünntesten der angewandten Suspensoide (0.25) zeigt sich nach 4 Stunden ein Minimum der Polarisation, während der Betrag bei den andern Systemen mit steigendem Alter abnimmt. Letzteres Verhalten würde dem

Tab. 15.
Einfluß des Alterns auf die Polarisation von Mastixsuspensoiden (nach J. M. Pernter).

I (nach Herstellung)		II (nach 4 Stunden)		II (nach ca. 1 Tag)	
Konz %	P	Konz. %	P	Konz %	P
0 25	0 9511	0.25	0.9293	0.25	0 9483
0 5	0 9373	0 5	0.9278	0 5	0 9157
1.0	0.9078	1 0	0.8840	1.0	0 9157
2 0	0 7902	2 0	0.7826	2.0	0 8406
3 0	0.7314			3.0	0 7349

von J. Tyndall an Nebeln beobachteten entsprechen. Auch J. M. Pernter ist allgemein der Ansicht, daß das Vorhandensein gröber disperser Teilchen den Betrag der Polarisation herabsetzt, entsprechend ubrigens zahlreichen Beobachtungen uber die Polarisation des Himmelslichtes bei Anwesenheit gröberer Himmelsdispersoide (Regentropfchen, Schnee usw.; siehe J. M Pernter, l c S. 310) Immerhin verdient die Frage eine erneute experimentelle Untersuchung[1]). (Uber den Einfluß der Konzentration spez. der Reaktionskomponenten und die auf ihn zuruckzufuhrende Variation des Dispersitätsgrades des entstehenden Systems vgl folgenden Abschnitt.)

Die Konzentration beeinflußt den Betrag der Polarisation in nichtmetallischen wäßrigen Dispersoiden derart, daß mit steigender Konzentration die Polarisation abnimmt, entsprechend J. Tyndalls Versuchen an Nebeln. Tabelle 16

Tab. 16.
Abhangigkeit der Polarisation in Mastixsuspensoiden von der Konzentration (nach J. M Pernter).

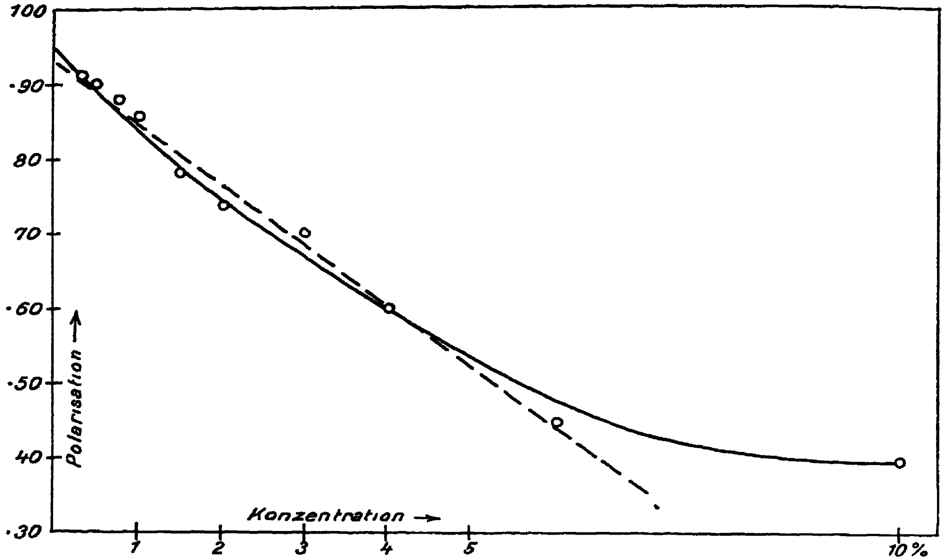
z.	0 33 %	0 5 %	0 75 %	1 0 %	1 5 %	2 0 %	3 0 %	4 0 %	6 0 %	10.0
beob.	0 911	0 902	0 881	0 861	0 784	0.741	0.698	0 602	0 449	0 39
ber .	0 905	0.892	0 873	0 854	0 815	0.777	0.699	0 623	0 469	—
beob	0 915(?)	—	0 917	0 889	0.843	0.815	0 722	0 659	—	—
ber .	0 926	--	0 906	0 888	0 851	0 815	0.743	0 671	—	—

[1]) Vergleiche das Verhalten der Metallsole (S. 231), bei denen ein Maximum der Polarisation bei mittleren Dispersitätswerten aufzutreten scheint, so daß auch hier analoge Erscheinungen zu vermuten sind.

gibt zwei besonders vollständige Versuchsreihen an Mastixsuspensoiden von J. M. Pernter.

Die graphische Darstellung der Pernterschen Versuche (Fig. 50) zeigt, daß wenigstens bis zu einer Konzentration bis zu 6% (einer für Suspensoide außerordentlich hohen Konzentration[1]) die Polarisation linear abhängig ist von der Konzentration. Ist M das Polarisationsmaximum bei unendlich kleiner Konzentration (s. w. u.), so ist die Abnahme der Polarisation M — P direkt proportional der Konzentration c;

Fig. 50



Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration bei Mastixsuspensoiden (nach J. M Pernter)

es gibt die Gleichung

$$M - P = k \cdot c \quad \text{resp} \quad P = M + k \cdot c$$

In Tab. 16 sind die entsprechend berechneten Werte mit aufgeführt worden; die Übereinstimmung ist befriedigend

Für nichtmetallische typische Kolloide liegen derartige Messungen noch nicht vor.

Von besonderm Interesse erscheint die Variation des Polarisationsgrades mit der Wellenlänge des benutzten Lichtes.

[1]) Bezüglich des Verhaltens kleinster Konzentrationen vergleiche weiter unten S. 228 und 255.

Auch hier liegen einstweilen nur Beobachtungen an Mastixsuspensoiden von J. M. Pernter vor. Tab. 17 und Fig. 51 geben zwei der genauesten seiner Versuchsreihen wieder.

Tab. 17
Abhangigkeit der Polarisation in Mastixsuspensoiden von der Wellenlänge des Lichtes (nach J. M. Pernter).

I. Neigung des Polariskops senkrecht (90°) zur Richtung des einfallenden Strahles

Konz. %	Weiß	Violett	Grün	Rot
0.5	0.9593	0.8599	0.9489	0 9272
1.0	0 9385	0.8599 (?)	0.9403	0 8934
3 0	0 8202	0.6639	0.7558	0 8028
6 0	0.6626	0.3955	0 5678	0 7660

II Neigung des Polariskops + 15° zur Richtung des einfallenden Strahles.

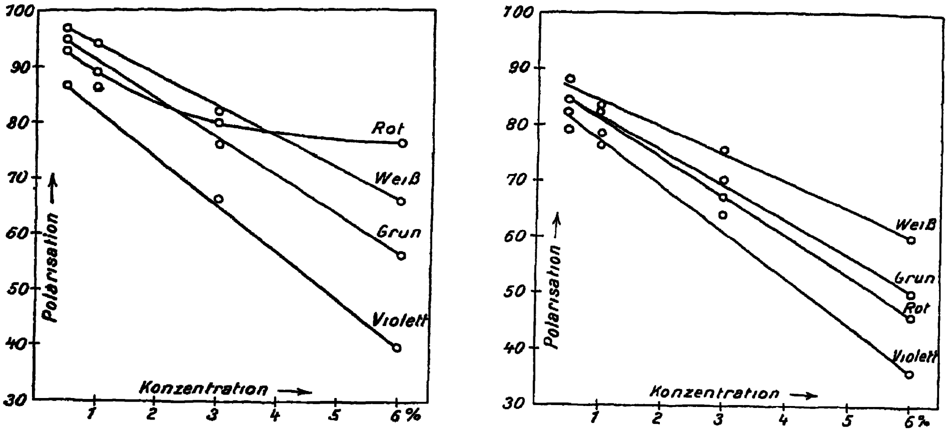
Konz. %	Weiß	Violett	Grün	Rot
0.5	0 8780	0 7912	0.8443	0.8261
1.0	0.8231	0.7760	0 8339	0 7638
3.0	0 7547	0 6401	0.7022	0 6717
6 0	0.6018	0.3551	0 5045	0.4540

Die graphische Darstellung dieser Resultate (Fig 51) ergibt zunachst bei orthogonaler Einstellung des Polariskops (A) die annahernd lineare Abhangigkeit der Polarisation von der Konzentration auch fur die einzelnen Spektralbezirke, mit Ausnahme der langwelligen Teile, speziell des Rots. Hier ergibt sich eine hohere Funktion, die bewirkt, daß die Schwachung der Polarisation bei Konzentrationszunahme im Roten immer kleiner wird, so daß schließlich (bei 6%) die Polarisation im Rot am starksten ist. Es sei hinzugefugt, daß auch auf Grund anderer Versuchsreihen J. M Pernter zum Schluß gelangt, daß bei Mastixdispersoiden, „die schon als weißlich zu bezeichnen sind“ (d. h. 2% und mehr enthalten), die Polarisation im Rot am starksten ist, starker sogar als im gemischten weißen Licht, und zusehends abnimmt, je kurzwelliger das Licht ist. In der Tat ergibt sich die Reihenfolge Rot > Weiß > Grün > Violett. — Dieser Satz gilt nicht fur ver-

dünnte Systeme, die nach den Pernterschen Versuchen noch ziemlich unregelmäßige Resultate geben, wenn schon hier am häufigsten die Reihenfolge Weiß < Grün > Rot > Violett auftritt. Bei verdünnten Dispersoiden liegt also das Polarisationsmaximum im Grün. Diese Reihenfolge kommt auch zur Beobachtung, wenn man die Polarisation nicht bei 0°, sondern bei + 15° Neigung bestimmt, wie Fig. 51, B zeigt. Hier ist auch die Konzentrationsfunktion im Rot anscheinend ebenfalls eine lineare.

Endlich ist noch in Tab. 18 der Einfluß der Intensität

Fig. 51.



A B

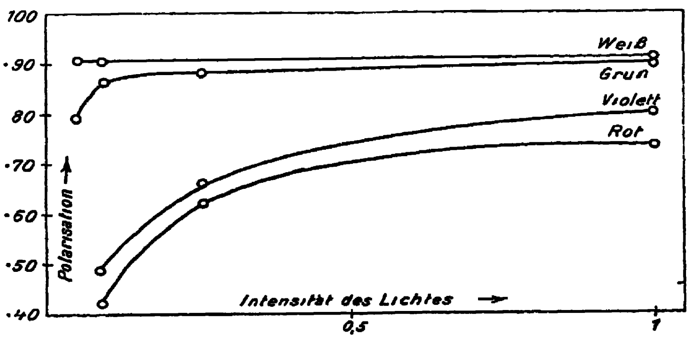
Abhängigkeit der Polarisation in Mastixsuspensoiden von der Wellenlänge des Lichtes; A bei senkrechter Stellung, B bei + 15° Neigung des Polariskopes (nach J. M. Pernter)

des Lichtes auf den Betrag der Polarisation bei orthogonaler Betrachtung wiedergegeben, ebenfalls für Mastixsuspensoide nach J. M. Pernter. Aus den ziemlich verwickelten Resultaten geht zunächst hervor, daß in verdünnten Mastixsuspensoiden (bis 1 $^0/_0$) der Betrag des polarisierten Lichtes zunimmt mit steigender Lichtintensität, und zwar für alle (sichtbaren) Spektralbezirke, besonders stark aber an beiden Enden des Spektrums, im Violett und im Rot. Am schwächsten ist diese Zunahme im gemischten weißen Licht. Bei konzentrierteren Systemen nimmt im weißen Licht die Polarisation im Gegenteil ab mit steigender Intensität, während im Rot und Violett wieder wie in verdünnten Systemen eine Zunahme erfolgt. Ganz

Tab. 18.
Abhängigkeit der Polarisation bei Mastixsuspensoiden von der Intensität des Lichtes (nach J. M. Pernter).

Intensitat	0 5 %	1 %	3 %	6 %
		Weiß		
0 045	0 9063	0 8581	**0.7501**	**0.5476**
0.09	0.9078	0.8625	0 7349	0.5476
1.00	**0.9092**	**0.8783**	0 6984	0.5214
		Violett		
0.045	—	—	0 3074	—
0 09	0 4258	0 5635	0 4274	0.1392
0.55	0.6252	0.6639	0 4586	0.1616
1.00	**0.7349**	**0.7139**	**0.4617**	**0.2232**
		Grun		
0 045	0 7986	—	0 5835	0 4352
0.09	0.8607	0 8368	**0.7046**	0 4985
0.25	0 8805	0 8704	0 6934	0 5000
1.00	**0.8934**	**0.8712**	0 6756	**0.5255**
		Rot		
0 045	—	—	—	0.4131
0 09	0 4936	0 5314	0 5948	0 5821
0.25	0 6626	0 6508	0.6351	0.6534
1 00	**0.7986**	**0.7705**	**0.7524**	**0.6613**

Fig 52



Abhängigkeit der Polarisation in einem 0 5%igen Mastixsuspensoid von der Intensitat des Lichtes (nach J M Pernter).

kompliziert liegen die Verhaltnisse im Grün, insofern als hier bei mittleren Konzentrationen (3 %) ein Maximum der Polarisation auftritt. Ein Beispiel dieser Verhaltnisse bei 0.5 % Mastix zeigt Fig. 52.

Entsprechende Versuche an andern Kolloiden mit nichtmetallischer disperser Phase sind nicht bekannt. Für verdünnte Suspensoide ist anzunehmen, daß auch bei ihnen stets die Polarisation zunehmen wird mit steigender Intensität des Lichtes.

3. Experimentelles über die Gesamtpolarisation metallischer Kolloide.

Wie mehrfach hervorgehoben, nehmen die Metalle in optischer Beziehung eine derartige Sonderstellung ein, daß auch die Besprechung der Polarisationsphänomene, welche sie in dispersem Zustand zeigen, in einem besondern Abschnitt gerechtfertigt erscheint. Experimentell untersucht wurde die Gesamtpolarisation in Metalldispersoiden von R. Threlfall[1]) (Gold, elektrisch zerstäubtes Platin usw), K. Stoeckl und L. Vanino[2]) (Gold), F. Ehrenhaft[3]) (Gold, Platin, Quecksilber, Kupfer), E. Muller[4]) (Gold, Silber, Platin) und W. Steubing[5]) (Gold), bezüglich der theoretischen Arbeiten vergleiche den folgenden Paragraphen 13

Was zunächst die Art der in Metalldispersoiden ausgeubten Polarisation anbetrifft, so glaubten K Stoeckl und L Vanino bei Goldsolen elliptische Polarisation festgestellt zu haben. Dieser Befund schien von besonderem Interesse darum, weil bekanntlich das von zusammenhängenden größeren Metalloberflächen reflektierte Licht elliptisch polarisiert ist (siehe die Lehrb. d Optik). Wie indessen E Muller und W. Steubing experimentell nachwiesen (und G. Mie theoretisch begrundete, siehe weiter unten), war die Beobachtung irrtumlich, auch das von Metallsolen seitlich ausgestrahlte Licht ist linear polarisiert

---

[1]) R Threlfall, Phil. Mag (5) 38, 446 (1894).

[2]) K. Stoeckl und L. Vanino, Zeitschr f physik Chem. 30, 98 (1899).

[3]) F. Ehrenhaft, Ann d. Physik 11, 513 (1903); Sitzungsber. d Akad. d. Wiss, Wien 112, 181 (1903); 114, 1115 (1905)

[4]) E. Muller, Ann. d Physik 24, 1 (1907)

[5]) W. Steubing, Ann. d. Physik 26, 329, 1908; Diss. Greifswald 1908.

Da auch bei Metallsolen die lineare Polarisation häufig nur partiell ist, so erklärt sich hieraus die Verwechslung mit elliptischer Polarisation.

I. Größe des Winkels maximaler Polarisation bei Metalldispersoiden.

Besonderes Interesse beansprucht die Lage resp. der Winkel des Polarisationsmaximums. Der erste Beobachter, R. Threlfall, fand bei seinen Systemen ganz dieselben Verhaltnisse wie bei nichtmetallischen Dispersoiden, entgegengesetzt übrigens zu seinen Erwartungen: Das Maximum der Polarisation lag ungefähr senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahls. Im Gegensatz hierzu fand F. Ehrenhaft das Maximum bei kolloidem Gold, Platin und Kupfer unter 120° zum einfallenden Strahl, bei kolloidem Silber unter 110°. E. Muller stellte weiterhin fest, daß bei frisch hergestellten Hydrosolen von Gold das Maximum unter 125°, von Platin unter 112°, von Silber bei 97.5° lag, während W. Steubing wiederum das bei 90° ausgestrahlte Licht von Goldsolen fast vollstandig (bis auf ca. 1.5%) polarisiert fand[1]). Eine Losung dieser widerspruchsvollen Ergebnisse läßt sich wenigstens teilweise auf Grund der eingehenden Messungen von E. Muller geben, insofern als diese eine große Variabilität der Lage des Polarisationsmaximums je nach dem Alter und dem kolloidchemischen Zustand der Dispersoide, d. h also insbesondere je nach dem Dispersitatsgrad demonstrieren

Folgende Tabelle 19 und umstehende Fig. 53 zeigt z B den Einfluß des Alters sowie eines minimalen Zusatzes von HCl auf die Polarisation eines anfanglich „prachtig rubinroten" Goldsols.

Es zeigt sich, daß bei den frischen Solen das Polarisationsmaximum auch bei einer Neigung von 140° zum einfallenden Strahl noch nicht erreicht ist. Die Kurven I, II und III machen den Eindruck, als wenn sie die linken Schenkel von Bogen darstellten, deren rechte Halfte bei noch weit großeren Winkeln liegt Mit dem Altern und besonders bei Zusatz eines koagulierenden, d. h. dispersitatsverringernden Stoffes verschiebt sich das Polarisationsmaximum in die

---

1) Dies ist der theoretisch fur hochdisperse Sole geforderte Winkel maximaler Polarisation; siehe den folgenden Paragraphen.

Tab. 19 (Fig. 53).

Einfluß von spontanen und beabsichtigten Zustandsänderungen auf die Lage des Polarisationsmaximums eines Goldsols (nach E. Muller).

I. Rubinrotes, durch elektrische Zerstaubung hergestelltes Goldsol, Messung nach Herstellung

φ	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	135°	140°
P	0.106	0 158	0.196	0 228	0.193	0.257	0.293	0.315	0.313	0.382

II. Dasselbe Sol, 1 Tag alt; Farbe Stich bläulich.

φ	70°	90°	110°	130°
P	0.337	0 416	0.466	0.507

III. Dasselbe Sol + HCl; Farbe nach 1 Stunde bläulichrot.

φ	70°	90°	110°	130°
P	0.314	0 435	0.523	0.545

IV. Dasselbe Sol + HCl, 2 Stunden alt; Farbe tiefblau.

φ	50°	60°	80°	90°	100°	110°	130°
P	0.406	0.489	0.692	0.755	0.7442	0 668	0 451

Nähe der senkrechten Stellung des Polariskopes. Schon Kurve III zeigt eine steilere Krümmung, die vermuten läßt, daß das Maximum etwa bei 130—140° tatsachlich erreicht ist, und Kurve IV ergibt die auch fur nichtmetallische Dispersoide typische zweischenkelige Kurve mit einem scharfen Maximum in der Nähe von 90°. Es scheint hieraus zu folgen, daß erst bei grober dispersem Gold das Polarisationsmaximum bei 90° zum einfallenden Strahle liegt. Dieser Schluß wird bestätigt durch weitere Messungen E. Müllers, ferner durch solche von F. Ehrenhaft an ebenfalls durch elektrische Zerstaubung hergestellten Goldsolen, die ein Polarisationsmaximum bei ca. 110—120° ergaben. Die Ehrenhaftschen Sole nehmen offenbar in bezug auf Alter und Dispersitatsgrad eine Mittelstellung zwischen den frischen und den koagulierten Solen von E. Müller ein. Endlich stimmt auch das von R. Threlfall erhaltene Resultat durchaus mit der ziemlich sicheren Vermutung überein, daß dieser Forscher anscheinend nur grob disperse Systeme untersucht hat.

Daß es sich hier nicht um ein spezielles Verhalten des Goldes handelt, geht aus folgenden Tabellen hervor, welche

Fig. 53

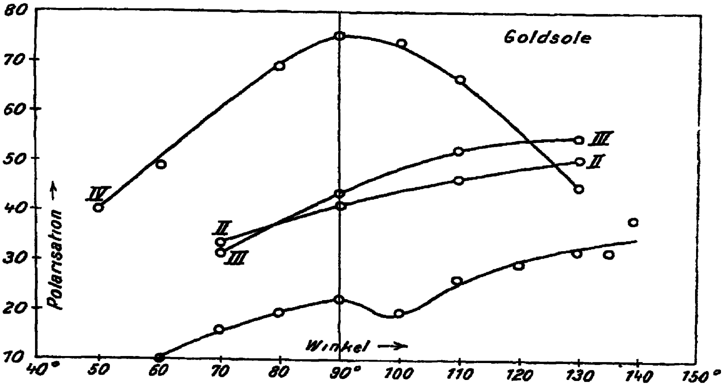


Fig 54.

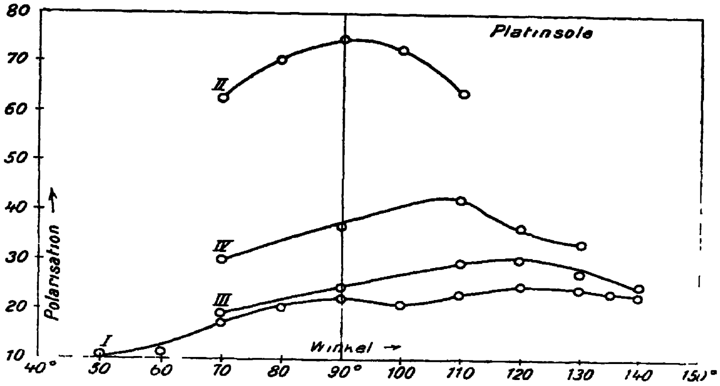
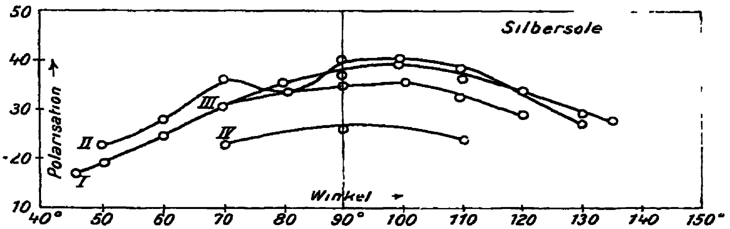


Fig. 55.



Einfluß von Zustandsanderungen auf den Winkel maximaler Polarisation in Metallsolen.

(Nahere Erklarungen der Figuren siehe Text und Tabellen S. 231 bis S. 236.)

Tab. 20 (Fig. 54 und Fig. 55).

Einfluß von spontanen und beabsichtigten Zustandsänderungen auf die Lage des Polarisationsmaximums von Platin- und Silbersolen (nach E. Muller).

I Platinsol, frisch nach Herstellung gemessen.

φ	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	**120°**	130°	135°	140°
P	0.103	0.115	0.176	0.201	0 222	0 217	0.237	**0.248**	0.243	0 234	0 236

II Dasselbe Sol nach 17 Tagen

φ	70°	80°	**90°**	100°	110°
P	0 628	0.703	**0.748**	0 727	0.637

III. Platinsol, frisch nach Herstellung gemessen

φ	70°	90°	110°	**120°**	130°	140°
P	0.187	0 243	0.287	**0.303**	0 269	0.251

IV. Dasselbe Sol nach Zusatz einer Spur von HCl.

φ	70°	90°	**110°**	120°	130°
P	0 301	0.370	**0.425**	0.365	0 335

I. Silbersol, frisch nach Herstellung gemessen

φ	45°	50°	60°	70°	80°	90°	**100°**	110°	120°	130°	135°
P	0 170	0.191	0 236	0.309	0 349	0 372	**0.388**	0.362	0.338	0.292	0.283

II. Silbersol, 14 Tage alt.

φ	50°	60°	70°	80°	**90°**	100°	110°	120°	130°
P	0 226	0 267	0 359	0.338	**0.399**	0 387	0 374	0 337	0 282

III. Silbersol, 14 Wochen alt, also sehr stabil

φ	70°	80°	90°	**100°**	110°	120°
P	0.306	0 337	0 348	**0.354**	0 328	0.291

IV. Dasselbe Sol nach Zusatz von HCl

φ	70°	**90°**	110°
P	0.233	**0.259**	0 239

einige analoge Versuche von E Muller an elektrisch zerstäubtem Platin und Silber enthalten, desgleichen aus Fig. 54 und Fig. 55.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß mit abnehmendem Dispersitätsgrad das Polarisationsmaximum in Metallsolen sich dem Winkel von 90° zum einfallenden

Strahl nahert, daß aber höher disperse Sole nicht unter diesem ausgezeichneten Winkel maximal polarisieren.

Bei Betrachtung von Kurve I in Fig. 53, Kurve I in Fig. 54 und Kurve II in Fig. 55 fällt auf, daß außer dem großen Maximum noch ein kleines vorhanden ist, das jedesmal bei einem kleineren Winkel liegt, bei Gold- und Platinsolen auffälligerweise gerade bei 90°. Es handelt sich namentlich bei Gold- und Platinsolen um frische, resp. anscheinend unverandert gebliebene Sole, d h. um solche, in denen besonders hochdisperse Teilchen anzunehmen sind. Allerdings wäre eine nochmalige Untersuchung dringend notig, wenn schon die Regelmäßigkeit des „Knickes“ nicht fur einfache Versuchsfehler spricht. Uber die theoretische Bedeutung einer solchen Kurvengestalt vergleiche weiter unten S. 254.

Von E. Muller sind nun noch einige weitere interessante Versuche angestellt worden, welche den Einfluß von sogenannten Schutzkolloiden auf die Variation der Polarisation demonstrieren. Bekanntlich verhindern resp. verzögern kleine Mengen z. B. von Gelatine die spontane und beabsichtigte Fallung kolloider Metalle, d. h. das Zusammentreten derselben zu groberen Teilchen Es kann dabei unterschieden werden zwischen einem bloßen Naherrücken, einer Aggregation der Teilchen unter Beibehaltung z B. einer dunnen Dispersionsmittelschicht, und einer wirklichen Kondensation, d. h einem direkten Verschmelzen der Teilchen zu großerm (siehe Grundr. 3. Aufl 1912, S. 103 ff.). Nach den ultramikroskopischen Untersuchungen von F. Kirchner und R. Zsigmondy[1]) uber Systeme aus Metallsolen und Gelatine laßt sich nun mit großer Wahrscheinlichkeit folgern, daß in den ersten Stadien der Koagulation resp. bei ungenugenden Koagulatorkonzentrationen nur der erstere Vorgang, d. h. eine Aggregation der Metallteilchen unter Wahrung ihrer Individualitat stattfindet. Es ist nun von Interesse, die Anderung der Polarisation solcher Systeme unter diesen Umstanden zu verfolgen Nachfolgende Tab. 21 und Fig. 56 und 57 geben einige Beispiele nach E. Muller.

[1]) F. Kirchner und R. Zsigmondy, Ann. d. Physik 15, 573 (1904)

Tab. 21.

Einfluß von Säurezusatz und Alter auf die Polarisation von durch Gelatine geschutzten Metallsolen (nach E. Müller).

A. Platinsol mit Zusatz von Gelatine, frisch nach Herstellung.

φ	60°	70°	80°	90°	110°	120°	130°	140°
P	0.362	0.415	0.433	0.468	0.482	0.486	0.467	0.426

B. Dasselbe Sol, 20 Tage alt.

φ	50°	70°	90°	110°	130°
P	0.592	0.846	**0.958**	0.853	0.618

A. Goldsol mit Zusatz von Gelatine, frisch nach Herstellung. Farbe rot.

φ	60°	70°	90°	110°	120°	130°	140°
P	0.173	0.210	0.204	0.349	0.356	**0.387**	**0.387**

B. Dasselbe Sol mit Zusatz von HCl nach 14 Stunden; Farbe immer noch rot.

φ	70°	90°	100°	110°	120°	130°	140°
P	0.362	0.491	**0.509**	0.506	0.495	0.505	0.453

Es ergibt sich, daß der Gelatinezusatz das wesentliche Bild der Polarisationsänderung, die Annäherung des Polarisationsmaximums an 90° bei der Koagulation und dem Alter nicht ändert Ob dabei indessen nicht doch eine Verzogerung dieses Vorganges eintritt beim Vergleich mit reinen Solen, kann aus den vorliegenden Versuchen noch nicht erschlossen werden. Es ist aber wahrscheinlich, daß koagulationskinetische Untersuchungen ein derartiges Resultat ergeben werden. Für die Deutung des Vorganges in Gegenwart von Gelatine ergibt sich, daß auch Aggregate von dicht zusammengedrängten, aber noch nicht verschmolzenen Metallteilchen in bezug auf die Polarisation anscheinend genau so wie einheitliche größere Teilchen wirken, insofern sie analog den Systemen ohne Schutzkolloid beim Altern und Koagulieren eine Verschiebung des Winkels in die Nähe von 90° bewirken (siehe weiter unten S. 253 ff).

Über die Abhängigkeit des Winkels maximaler Polarisation von der Konzentration, der Wellenlange des einfallenden Lichtes und schließlich der Intensität des letzteren liegen Messungen noch nicht vor.

II. Betrag der Polarisation in Metallsolen.

Vergleicht man die maximalen Beträge von polarisiertem Licht unter dem optimalen Winkel bei verschiedenen Metallsolen, so kann man an jeder chemischen Species dieser Systeme ungefähr alle Werte erhalten. Fur Gold schwanken diese Werte nach F. Ehrenhaft zwischen 0.829 und 0.334, nach E. Müller

Fig 56.

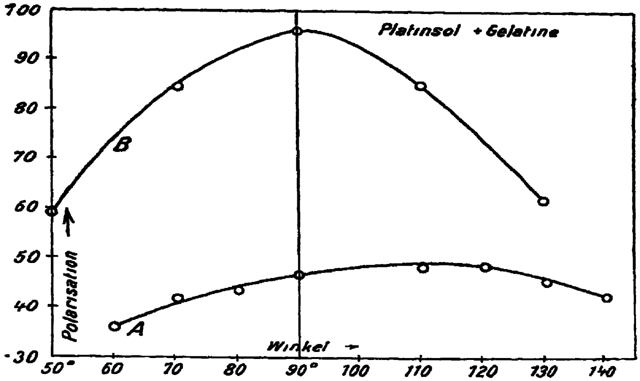
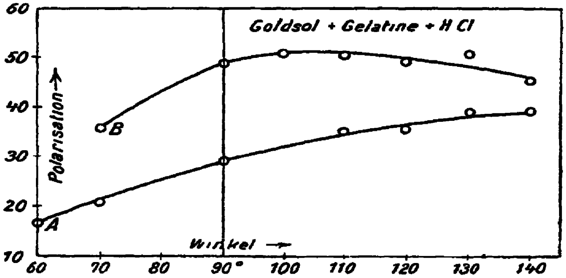


Fig. 57.



Einfluß von Alter (Fig. 56) und Säurezusatz (Fig. 57) auf die Polarisation von Metallsolen in Gegenwart von Gelatine (nach E Muller)

zwischen 0 900 und 0.106; fur Platin nach F. Ehrenhaft zwischen 0 764 und 0.462, nach E Müller zwischen 0.958 und 0.103; fur Silber nach F. Ehrenhaft zwischen 0.740 und 0.157, nach E Müller zwischen 0.478 und 0.170. Eine Charakterisierung der verschiedenen Metallsole z. B. durch die Große ihrer maximalen Polarisation ist nicht moglich.

Die Abhängigkeit des Betrages der Polarisation vom Dispersitatsgrad geht bereits aus den früheren Tabellen 19 bis

21 und den entsprechenden Figuren von Gold und Platin hervor. Der Betrag der Polarisation steigt mit abnehmendem Dispersitätsgrad. Dies zeigt z. B. aufs deutlichste Fig. 53, in welcher ein und dasselbe Goldsol aber in verschiedenen Stadien abnehmenden Dispersitätsgrades (I—IV) dargestellt worden ist. Das gleiche gilt für die Platinsole in Fig 54, in welcher I einem höhern Dispersitatsgrad als II, und III einem höhern als IV entspricht. Interessanterweise scheint aber dies Verhalten nicht unter allen Umständen zuzutreffen. Bereits Fig. 55 zeigt an Silbersolen (I und II) nur einen geringfügigen Anstieg der Polarisation mit dem Alter des Sols, bei den Solen III und IV jedoch, die unmittelbar miteinander vergleichbar sind (siehe Tab. 20), zeigt sich bei der Koagulation durch HCl ein deutlicher Abfall der Polarisation. Noch demonstrativer zeigt dies folgende Versuchsreihe von E. Müller.

Tab. 22.

Einfluß von Zustandsanderungen auf den Betrag der Polarisation in Silbersolen (nach E. Muller).

I. Silbersol mit Gelatine, frisch.

φ	50°	70°	90°	**100°**	110°	130°
P	0.249	0.364	0.453	**0.466**	0 441	0.351

II Dasselbe Sol mit Zusatz von HCl, nach $^1/_2$ Stunde gemessen

φ	50°	70°	90°	**100°**	110°	130°
P	0.201	0.292	0 345	**0.351**	0.333	0.276

III. Dasselbe Sol (II) nach 22 Stunden

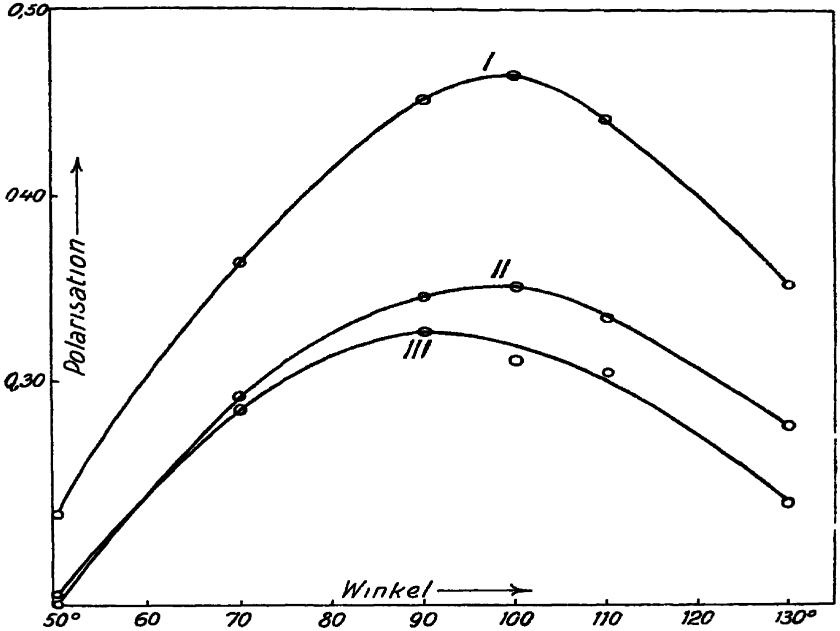
φ	50°	70°	**90°**	100°	110°	130°
P	0.204	0 286	**0.327**	0.311	0.303	0 233

Tab. 22 und Fig. 58 lassen keinen Zweifel daruber bestehen, daß die Polarisation von Silbersolen abnimmt mit abnehmendem Dispersitatsgrad. Es tritt hier also ein ganz auffalliger qualitativer Unterschied zwischen Gold- und Platinsolen einerseits, Silbersolen andrerseits zutage, der um so auffälliger ist, als bezuglich der Variation des Winkels maximaler Polarisation die Silbersole sich nicht wesentlich verschieden von Gold- und Silbersolen verhielten. Die Deutung dieses merkwürdigen Unterschiedes erscheint nicht einfach. Allerdings

lassen sich schon jetzt einige Folgerungen ziehen, die vielleicht auf das Verhalten des Silbersols etwas Licht werfen resp. dasselbe mit dem der andern Sole theoretisch in Einklang zu bringen vermögen.

Es erscheint einleuchtend, daß bei **sehr starker** Abnahme des Dispersitätsgrades, d. h. **bei ganz groben Dispersionen, auch der Betrag des polarisierten Lichtes wieder abnehmen wird,** gleichgultig welcher Natur die disperse Phase ist. Das zeigen nicht nur die Tyndallschen Versuche an groben Tropfchensystemen, sondern der gleiche Schluß ergibt sich aus der Betrachtung, daß bei grob dispersen Systemen die Beugungspolarisation aufhort und an ihre Stelle die Polarisation infolge von Brechung und Reflexion tritt. Wie aber aus den Erörterungen auf S. 212 ff. hervorgeht, ist der Bruchteil des bei letzteren Vorgängen polarisierten Lichtes meist sehr klein und kann erst durch zahlreiche Wiederholung (große Schichtdicken und Konzentrationen, oder aber große Dispersitäts-

Fig. 58.



Einfluß von Zustandsanderungen auf den Betrag der Polarisation in Silbersolen (nach E. Muller). (Einzelheiten s. Tab. 22.)

werte) auf ansehnliche Betrage gesteigert werden. Es ist also anzunehmen, daß z. B. eine Suspension von grobem Goldniederschlag nur eine relativ kleine Polarisation ergeben wird, wie denn im extremen Falle der durch ein Goldblatt gebrochene oder reflektierte Strahl kaum merkbare Polarisation zeigen wird. Dies heißt aber so viel, daß die Funktion zwischen Polarisationsgröße und Dispersitätsgrad ein Maximum besitzen wird, oder daß bei mittleren Dispersitatswerten ein maximaler Betrag des ausgestrahlten Lichtes polarisiert werden wird. Bei den oben beschriebenen Gold- und Platinsolen scheinen die Teilchen noch so klein, resp. der Anteil der Beugungspolarisation noch so groß zu sein, daß nur der erste aufsteigende Ast der angedeuteten Kurve vorliegt. Beim Silber dagegen scheinen die Teilchen entweder von vornherein sehr groß gewesen zu sein, oder aber das bekannte abnorm große Reflexionsvermögen des Silbers zusammen mit seiner außerordentlich geringen Reflexpolarisation (siehe S. 213) beeinträchtigen so stark schon in hoher dispersen Stadien die Beugungspolarisation, daß bei den vorliegenden Beispielen schon das Maximum uberschritten und die Kurve Polarisation/Dispersitätsgrad sich schon auf dem absteigenden Ast bewegt. Bei sehr hochdispersen Silbersolen, oder aber z. B. bei der Entstehung derselben aus molekulardispersen Systemen sollte man daher ebenfalls zunachst ein Ansteigen der Polarisation mit dem Dispersitatsgrade erwarten. —

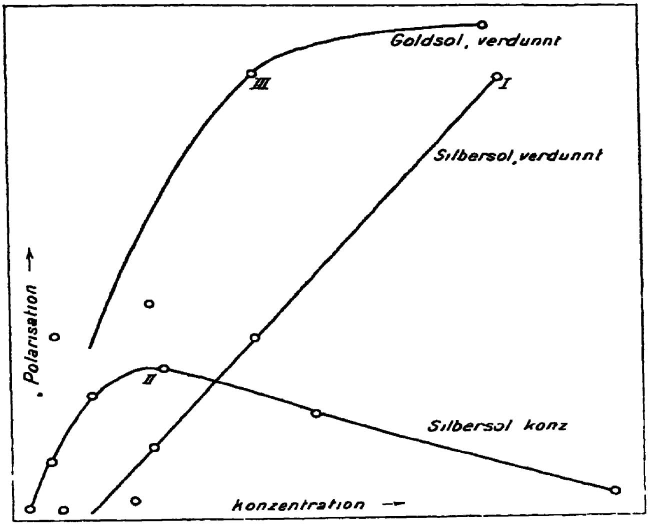
Für den Einfluß der Konzentration auf die Polarisation der Metallsole finden sich folgende Beispiele.

Tab. 23.
Einfluß der Konzentration auf die Polarisation in Metallsolen.

Silbersol, verdunnt (nach F. Ehrenhaft)		Silbersol, konzentr. (nach E Muller)		Goldsol, verdunnt (nach F. Ehrenhaft)	
C %	P	C	P	C	P
0.00073	0.402	$\frac{1}{32}$	0.403	0.0007	0 497
0 00202	0.404	$\frac{1}{16}$	0 413	0.00226	0.504
0.00231	0 415	$\frac{1}{8}$	0 426	0.00395	0 551
0.00404	0.437	$\frac{1}{4}$	0 431	0.0079	0 561
0.00808	0 491	$\frac{1}{2}$	0 421		
		1	0 405		

Zu bemerken ist zunachst, daß E. Müller die absolute Konzentration seines Silbersols nicht angibt, nur bemerkt, daß es sich um ein „ziemlich konzentriertes“ Sol handelt. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß E. Müllers Sole konzentrierter waren als die von F. Ehrenhaft (siehe weiter unten). Sodann hat der erstere Forscher übersehen, daß die „geringen Schwankungen“ der P-Werte mit der Konzentration durchaus gesetzmäßig verlaufen, wie am besten die graphische Darstellung in Fig. 59 zeigt. Es scheint aus einem Vergleich der Kur-

Fig. 59.



Abhängigkeit der Polarisation bei Metallsolen von der Konzentration.

ven sich mit Sicherheit zu ergeben, daß die Funktion Polarisation/Konzentration ein Maximum bei mittleren Konzentrationen besitzt. Die zwei in großem Maßstab gezeichneten Kurven I und III stellen den Anstieg der Polarisation mit der Konzentration in großen Verdunnungen dar, der auch bei Kurve II, nur in kleinerem Maßstabe, zu beobachten ist. Bei bestimmter mittlerer Konzentration beugt sich dieser aufsteigende Ast zu einem Maximum, wie dies deutlich beim Goldsol (Kurve III) bereits zu sehen ist. Sodann folgt ein absteigender Ast, d. h. eine Abnahme der Polarisation mit weiter wachsender Konzentration, vollig analog der Abnahme der Polari-

sation mit steigender Konzentration auch bei nichtmetallischen Dispersoiden (siehe oben S 225). In der Tat ist hier sogar derselbe lineare Verlauf des absteigenden Schenkels wie z B. bei Mastixsuspensoiden zu beobachten. Es erscheint durchaus nicht unmoglich, daß die zweischenklige Kurve, wie sie das konzentriertere Silbersol zeigt, den allgemeinen Kurventypus auch fur die Konzentrationsfunktion der Polarisation in nichtmetallischen Dispersoiden darstellt, wie die kleinen Unregelmaßigkeiten bei den kleinsten Konzentrationen, z. B. in Fig. 50, S 226, nahezulegen scheinen

Die Wellenlange des einfallenden Lichtes beeinflußt den Betrag der Polarisation in Metallsolen derart, daß bei Gold- und Silbersolen das Maximum im Grun, resp allgemein im kurzwelligen (nicht im langwelligen) Teil des Spektrums liegt, vorausgesetzt, daß man bei optimaler Winkel-

Tab 24

Einfluß der Wellenlange auf den Betrag der Polarisation in Metallsolen (nach F. Ehrenhaft)

Silbersole			
A. Konz = 0.00808 %		B. Konz. = 0.00404 %	
Farbe	P	Farbe	P
Rot	0 157	Rot	0 228
Gelborange	0.419	Gelborange	0 438
Gelbgrün	0.630	Grün	**0.623**
Grün	**0.740**	Blau	0 477
Blau	0 728		
Violett	0 639	Weiß	0 334
Weiß	0 518		

Goldsole			
A. Unter 90°		B. unter 120°	
Farbe	P	Farbe	P
Rot	**0.482**	Rot	0 451
Orangegelb	0.312	Orangegelb	0.636
Grün	0 394	Grün	**0.829**
Grenze zwischen Blau und Violett	0 335	Grenze zwischen Blau und Violett	0 717
Weiß	0 416	Weiß	0.559

stellung untersucht. Mißt man die Polarisation unter einem andern Winkel, so wandert das Maximum, analog dem Verhalten der Mastixsuspensoide, ins Rot. Dagegen scheint die Konzentration keinen Einfluß auf die Lage des Polarisationsmaximums im Spektrum zu haben. Vorstehende Tab. 24 gibt für diese Fälle Beispiele.

Über den Einfluß der Intensität des einfallenden Lichtes auf den Betrag der Polarisation ist Experimentelles nicht bekannt.

4. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Gesamtpolarisation in Dispersoiden.

Bei der Wichtigkeit der Polarisationsphänomene, der Notwendigkeit einer Vervollständigung des experimentellen Materials, endlich auch für den Vergleich der Polarisation metallischer und nichtmetallischer Dispersoide untereinander sowie mit der Theorie erscheint eine übersichtliche Zusammenfassung der bisherigen experimentellen Ergebnisse wünschenswert. Diese ist in folgender Tabelle versucht worden.

Tab. 25.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse über die Gesamtpolarisation in Dispersoiden.

A. Größe des Winkels (φ) maximaler Polarisation

Variable	nichtmetallische	metallische Dispersoide
Dispersitätsgrad	φ = 90° bei höchstdispersen Systemen, wird größer bei abnehmendem D.-G. (Tyndall-Nebel, Dampfstrahl, Mastixsuspensoide). Bei anderen Kolloiden Abhängigkeit noch fraglich, bei As_2S_3-Sol Maximum bei 85°	Hochdisperse frische Sole haben φ bei größerm Winkel als 90° (Gold, Silber, Platin). Mit abnehmendem D.-G. (Alter, Koagulation mit und ohne Schutzkolloid) nähert sich φ = 90° (Gold, Silber, Platin). Gröber disperse Sole haben von vornherein ein φ in der Nähe von 90° (Dispersoide von R. Threlfall)
Konzentration	φ wird größer als 90° mit zunehmender Konzentration (Tyndall-Nebel, Kolloide ?)	?
Wellenlänge des einfallenden Lichtes	Bei verdünnten Mastixsuspensoiden stets 90°, bei konzentrierten (3 u. 6%) nur für Weiß und Rot 90°, für Violett und Grün dagegen über 90°. Kolloide ?	?
Intensität des einfallenden Lichtes	?	?

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse über die Gesamtpolarisation in Dispersoiden.

B. Betrag der Polarisation.

Variable	nichtmetallische	metallische Dispersoide
Dispersitätsgrad	Polarisation fast vollständig bei hochdispersen Systemen, nimmt meist ab mit abnehmendem D.-G. (Tyndall-Nebel, Himmelsdispersoide, Mastixsuspensoide, andere Kolloide?) Bei höchst dispersen Systemen vermutlich wieder eine Abnahme der Polarisation, so daß allgemein Funktion mit Maximum bei mittlerem D.-G. gilt	Bei Gold und Platin steigt der Betrag der Polarisation mit abnehmendem D.-G. (Alter, Koagulation mit und ohne Schutzkolloid), beim Silber nimmt er dagegen ab mit abnehmendem D.-G. Allgemein gilt vermutlich eine Funktion mit einem Maximum der Polarisation bei mittlerem D.-G. Die Messungen für Gold und Platin einerseits, für Silber andererseits entsprechen den beiden Schenkeln der allgemeinen Kurve. Großer Einfluß der individuellen optischen Konstanten der Metalle, z. B. abnorm kleine Reflexionspolarisation beim Silber
Konzentration	Polarisation nimmt ab (zunächst linear) mit zunehmender Konzentration (Tyndall-Nebel, Mastixsuspensoide; andere Kolloide?) Theoretisch Maximum bei mittlerer Konzentration wahrscheinlich.	Maximum der Polarisation bei mittleren Konzentrationen (gemessene Kurven an Gold, Silber, Platin unvollständig)
Wellenlänge des einfallenden Lichtes	Bei Dampfstrahl, Himmelsdispersoid etc. Maximum in Rot, dann Gelb, Grün; ebenso bei konzentrierten Mastixsuspensoiden, bei verdünnten dagegen Maximum häufig umgekehrt im Grün. Andere Kolloide?	Maximum im Grün (bei optimalem Polarisationswinkel), bei andern Winkeln im Rot (Gold, Silber)
Intensität des einfallenden Lichtes	Bei Mastixsuspensoiden, a) verdünnt Zunahme der Polarisation im Violett, Grün und Weiß mit steigender Intensität; b) konzentriert Abnahme der Polarisation im Weiß, dagegen Zunahme im Rot und Violett. Andere Kolloide?	

§ 13. Speziellere Theorie der Gesamtpolarisation in Dispersoiden.

1. Theorie der Gesamtpolarisation in nichtmetallischen Dispersoiden.

Die Theorie der Gesamtpolarisation in nichtmetallischen Dispersoiden, speziell solchen, deren Teilchen klein sind verglichen mit der Wellenlänge des Lichtes, ist von J. W. Strutt (Lord Rayleigh[1])) ge-

[1]) J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. [4], 47, 107, 274 (1871); III (5) 12, 95 (1888).

geben worden. Eine Weiterentwicklung und Ergänzung derselben hat, soviel der Verfasser weiß, inzwischen nicht stattgefunden, desgleichen nicht eine streng quantitative Prüfung an flussigen Dispersoiden[1]). Nur in der bereits oben zitierten Arbeit von J. L. Soret ist der Satz hinzu entwickelt worden, gemäß dem bei wiederholter Beugung des bereits polarisierten Lichtes eine Schwachung der Polarisation zustande kommen kann.

Oben (S. 217) wurde darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen von J. Tyndall das Polarisationsmaximum stets senkrecht zum einfallenden Strahl lag, gleichgültig aus welchen Stoffen die Nebel zusammengesetzt waren, vorausgesetzt dabei, daß es sich um sehr hoch disperse Systeme handelte. J. Tyndall erschien dies als ein Widerspruch zu der von D. Brewster gefundenen Abhangigkeit des Polarisationswinkels vom Brechungsindex. J. W. Strutt (Lord Rayleigh) wies indessen darauf hin, daß dieser Widerspruch nur so lange besteht, als man sich die Polarisation durch normale Reflexion (und Brechung) zustande gebracht denkt. Diese Auffassung ist aber unmoglich, sowie es sich um Teilchen handelt, die klein sind, verglichen mit der Wellenlange des Lichtes, wie solche augenscheinlich in den Tyndallschen Versuchen vorgelegen haben Es treten hier offenbar keine normalen Reflexionen und Brechungen auf, und die Erscheinungen werden reguliert durch ganz andere Gesetzmaßigkeiten, durch diejenigen der Beugungserscheinungen an hochdispersen Systemen, wie sie oben ausfuhrlich erortert worden sind Fur diese Erscheinungen gilt auch die Unabhängigkeit von der speziellen Beschaffenheit der dispersen Phase, in erster Annaherung auch die von ihrem Brechungsindex (siehe hierzu S. 122)

Bezüglich der Einzelheiten der teilweise sehr komplizierten Rechnungen und Voraussetzungen der Rayleighschen Theorie muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden[2]), das Resultat laßt sich in Anlehnung an die Darstellung von

---

[1]) Uber das Verhaltnis der Polarisation des Himmelslichtes zur Theorie von Lord Rayleigh vgl J M. Pernter, l c. usw ; bezuglich Abweichungen siehe z. B. F. Pockels, Winkelmanns Handb. 6, S. 1117.

[2]) Vergleiche auch oben S. 82ff

F. Pockels[1]) in folgender vereinfachter Gestalt schreiben· Ist ϑ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Schwingungsrichtung des abgebeugten linear polarisierten Lichtes, i die Intensität des abgebeugten, I die des einfallenden Lichtes, v das Teilchenvolum, r der Abstand vom beobachteten Punkte und λ die Wellenlange des Lichtes, so gilt die Gleichung:

$$i = k I \sin^2\vartheta \left(\frac{v}{r}\right)^2 \frac{1}{\lambda^4}.$$

Die Diskussion der Gleichung ergibt nun zunachst fur den Spezialfall, daß von vornherein linear polarisiertes Licht zur Anwendung kommt, ein Nullwerden von i fur die Blickrichtung senkrecht zur Polarisationsebene ($\vartheta = 0^0$). Schickt man also etwa durch einen Kompensator von vornherein polarisiertes Licht durch ein (nichtmetallisches) Dispersoid, so verschwindet der Tyndallkegel, wenn man genau senkrecht zum Strahl blickt, erscheint aber bei beliebiger schrager Betrachtung wieder. In der Tat ist dieser Versuch von J Tyndall selbst mit gutem Erfolg an seinen Nebeln angestellt worden. Schickt man umgekehrt gewohnliches Licht hindurch, so wird $\vartheta = 90^0$, $\sin^2\vartheta$ gleich dem Maximum und dementsprechend auch i maximal Es ist dies die experimentell gefundene totale lineare Polarisation bei senkrechter Stellung des Polariskops zum einfallenden Strahl. Bei schrager Stellung nimmt die Vollstandigkeit der Polarisation ab, und zwar laßt sich der Bruchteil P des polarisierten Lichtes fur eine Strahlungsrichtung, die den Winkel φ mit der Einfallsrichtung bildet, unmittelbar bestimmen durch die Gleichung

$$P = \frac{1 - \cos^2\varphi}{1 + \cos^2\varphi}.$$

Die weitere Diskussion der Rayleighschen Formel bietet einige Schwierigkeiten insofern, als stets berucksichtigt werden muß, daß sie nur fur Teilchen unterhalb Lichtwellenlange von kugeliger Gestalt und minimalem Brechungsunterschied zum Medium, Gleichkörnigkeit usw. gilt. Was die beiden wichtigsten Faktoren: Dispersitatsgrad (Teilchenvolum) und Wellenlänge des Lichts anbelangt, so ergibt sich aus obiger Formel, daß sie zueinander im Verhältnis von $\frac{v^2}{\lambda^4}$ resp. bei Einführung des Teil-

[1]) F. Pockels, Winkelmanns Handb. 6, 1115.

chenhalbmessers ρ im Verhältnis von $\frac{\rho^3}{\lambda^2}$ stehen, und daß dieses Verhältnis einen bestimmten Wert z nicht überschreiten darf, falls obige Gleichung Geltung haben soll[1]. Sowie der genannte Bruch $> z$ wird, verlieren die Voraussetzungen der Gleichung ihre Gültigkeit. In den meisten natürlichen Dispersoiden befinden sich nun aber Teilchen verschiedener Größe, so daß nur ein Teil die idealen Rayleighschen Bedingungen erfüllen und der Bedingung $\frac{\rho^3}{\lambda^2} \leqq z$ entsprechen wird, so daß aus diesem Grunde in der Regel nur eine Annaherung an das theoretische Resultat erwartet werden kann.

Es ist nun ersichtlich, daß je großer die Wellenlänge λ, um so großer auch der Teilchenradius ρ sein darf, um einen noch unterhalb z liegenden Wert zu ergeben. Es wird mit andern Worten bei langwelligem z B. rotem Lichte noch eine viel großere Anzahl Teilchen den Rayleighschen Voraussetzungen entsprechen als im kurzwelligen Lichte, oder aber es wird in Rot und Gelb eine stärkere Beugungspolarisation stattfinden konnen als im Blau Dies gilt speziell fur stark konzentrierte Dispersoide, in denen man alle moglichen Teilchengroßen annehmen kann. In der Tat fanden wir (siehe S 227) bei konzentrierten Mastixdispersoiden und orthogonaler Beobachtung ein Polarisationsmaximum im Rot. Analoge Beobachtungen am Dampfstrahl machte Bock.

Ein Versuch der Diskussion weiterer Einzelheiten der experimentellen Erfahrung mit der Rayleighschen Theorie ergibt neben einzelnen Übereinstimmungen zahlreiche Differenzen resp unbestimmte Resultate. Bei der offenbaren Unzulanglichkeit des experimentellen Materials erscheint ein Versuch, Theorie und Erfahrung in weiteren Einzelheiten einander gegenuberzustellen, zur Zeit fruchtlos, ganz abgesehen davon, daß auch die bisherige Theorie der Polarisation in nichtmetallischen Systemen einer Erweiterung, mindestens aber einer ausfuhrlicheren Diskussion der Rolle der Hauptfaktoren disperser Systeme bedarf.

---

[1] Siehe J M. Pernter, l c. S. 312.

2. Theorie der Gesamtpolarisation in Metallsolen.

Eine Theorie der Polarisation von Metallsolen ist zuerst von J. J Thomson[1]) entwickelt worden Es liegt ihr zugrunde die Anschauung, daß Metalle vollkommene Leiter der Elektrizitat sind, und daß infolgedessen die elektromagnetischen Erscheinungen des Lichtes besonders charakteristische Formen annehmen, wenn sie sich an metallischen Teilchen abspielen. Eine der wichtigsten Konsequenzen dieser äußerst komplizierten Rechnungen[2]) ist das theoretische Resultat, daß die Winkel maximaler Polarisation zum einfallenden Strahl nicht in einer Ebene liegen senkrecht zum Strahl — wie bei nichtmetallischen, isolierenden Teilchen —, sondern die Fläche eines Kegelmantels beschreiben, dessen Achse durch den einfallenden Strahl gegeben ist, und dessen halber Scheitelwinkel 120° beträgt — statt 90° wie bei isolierenden Teilchen. Nebenstehende Figur 60 gibt eine schematische Veranschaulichung dieser Verhaltnisse.

J. J. Thomson entwickelte diese Theorie für Metallkügelchen, deren Durchmesser gegenüber der Wellenlange so klein ist, daß er vernachlassigt werden kann. F. Ehrenhaft[3]) gab dann die notwendige Erweiterung auf Kügelchen, deren Durchmesser immerhin solche Werte hat, daß sie gegenuber den verschiedenen Lichtwellenlängen zu berücksichtigen sind, trotzdem auch hier alle Teilchendurchmesser kleiner als die betreffende Lichtwellenlange angenommen werden. Durch ebenfalls ziemlich schwierige Rechnungen gelangt F. Ehrenhaft u. a. zu einer wichtigen Beziehung zwischen Dispersitätsgrad, Lage des Polarisationsmaximums und Wellenlange des Lichtes. Bedeutet a der Teilchendurchmesser und λ die Wellenlange des auffallenden Lichtes, so variiert φ, der Winkel maximaler Polarisation, mit dem Werte des Quotienten $\frac{a}{\lambda}$, und zwar nimmt φ ab mit steigendem Werte des Quotienten, entsprechend folgender Tabelle:

---

[1]) J. J. Thomson, Rec research in Electricity, 1893, S 437 ff.

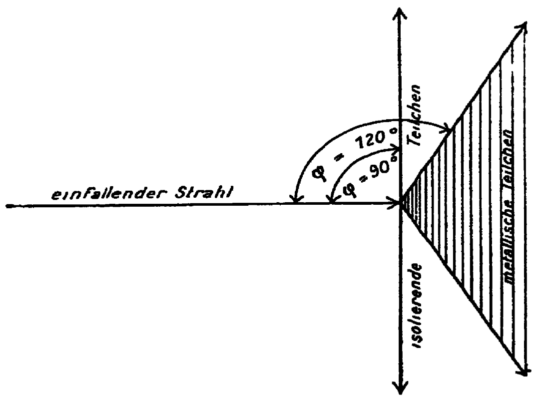
[2]) Selbst ein F Pockels bezeichnet diese Rechnungen als „sehr kompliziert".

[3]) F. Ehrenhaft, Ber. d. Ak d. Wiss, Wien, 112, 181 (1903), 114, 1115 (1905).

$\frac{a}{\lambda}$	0	1/100	1/20	1/10	1/5
φ	120°	120°	116.5°	115°	109°

Es folgt hieraus einmal, daß bei konstanter Wellenlänge φ um so naher einem Rechten kommen wird, d. h. das Metallsol sich um so ahnlicher einem nichtmetallischen Dispersoid verhalten wird, je größer a ist, je kleiner also der Dispersitätsgrad ist. Offenbar stimmt diese theoretische Folgerung sehr gut mit den im vorigen Abschnitt geschilderten Resultaten an Gold- und Platinsolen, nicht jedoch an Silbersolen überein. Um-

Fig 60.



Schema der Polarisation in isolierenden und metallischen Teilchen

gekehrt mußte bei konstantem Dispersitatsgrad das Polarisationsmaximum sich um so mehr 90° nahern, je großer die Wellenlange ist. Oder aber, das Polarisationsmaximum wurde bei um so großeren Wellenlangen liegen, je mehr sich der Winkel des Polariskopes 90° nahert Dies ist in der Tat bei Goldsolen der Fall, wie Tab 24, S. 242 lehrt unter einem Winkel von 90° liegt das Polarisationsmaximum im Rot, unter einem Winkel von 120° dagegen im Grun Wie ersichtlich, vermag diese Theorie von einer Reihe wichtiger Tatsachen gut Rechenschaft zu geben.

Indessen sind doch gegen die Allgemeingultigkeit derselben erhebliche Einwande vorzubringen[1]), die insbesondere die

[1]) Siehe F Pockels und F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. 5, 152, 387, 460 (1904); G. Mie, Drudes Ann. d. Physik 35, 377 (1908).

Grundannahme der „vollkommenen" Leitfähigkeit der Metallkugelchen auch für die schnellen elektromagnetischen Wellen des Lichtes unhaltbar machen. Die praktische Leitfahigkeit von Metallen kann ganz und gar nicht als „unendlich" angesehen werden Ferner werden in dieser Theorie die individuellen optischen Eigenschaften der einzelnen Metalle in keiner Weise berücksichtigt, obschon z. B. die in § 12, Abschn. 3 angefuhrten Versuche deutliche Unterschiede auch in der Polarisation verschiedener Metallsole ergeben, ganz abgesehen von ihren verschiedenen Färbungen usw.

Eine umfassendere Theorie mit spezieller Berucksichtigung der individuellen optischen Konstanten hat nun G. Mie[1]) in seiner des öfteren zitierten fundamentalen Abhandlung auch fur die Polarisation in Metallsolen (speziell Goldsolen) gegeben Unter Verzicht auf Wiedergabe der Rechnungen seien folgende allgemeine Resultate der Mieschen Theorie zusammengestellt·

1. Geht durch ein Metallsol ein unpolarisierter Lichtstrahl, so ist das seitlich abgebeugte Licht stets teilweise linear polarisiert (niemals elliptisch). Die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes steht entweder senkrecht zu der Ebene, die durch den auffallenden Strahl und die Achse des Polariskops gebildet wird, oder sie fallt in diese Ebene hinein, je nach der Größe der Teilchen und der Neigung des Polariskops

2. Wenn die Strahlung eines Goldsols unter 90° zum hindurchgehenden Strahl nicht vollstandig polarisiert ist, so folgt daraus, daß das System Teilchen enthalt, deren Durchmesser weit uber 100 μμ liegt. Bei einer Teilchengroße von 130 μμ betragt die Polarisation noch ungefahr 95 %. Bei Goldsolen sind es speziell die blauen, grober dispersen Systeme, bei denen das unter 90° gegen den einfallenden Strahl betrachtete Licht nur wenig polarisiert ist

3. Bei Goldteilchen bis zu ca 100 μμ Durchmesser liegt das Polarisationsmaximum bei 90°, es beträgt dabei ca 100 % Werden die Teilchen größer, so wachst sehr schnell der Betrag des unpolarisierten Lichtes bei 90° und das Polarisationsmaximum rückt nach vorne, d. h zu großeren Winkeln Bei der Teilchengröße 160 und 180 μμ liegen die Polarisationsmaxima statt bei 90° bei ca. 110 und 120°.

---

[1]) G. Mie, Drudes Ann. d. Physik 25, 377 (1908).

Eine anschauliche Demonstration dieser theoretischen Resultate von G. Mie geben die Fig. 15—18 auf S 92 ff., in denen das ringförmige, von zwei konzentrischen Kurven eingeschlossene Flächenstuck den Betrag des polarisierten Lichtes unter verschiedenen Winkeln darstellt. Eine noch unmittelbarer mit den experimentellen Resultaten vergleichbare Darstellung geben die vier umstehenden Polarisationskurven Fig. 61—64.

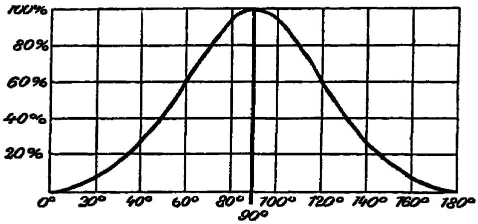
Fragt man nun nach der Übereinstimmung zwischen dieser Theorie und den experimentellen Ergebnissen, so ist zunächst im Auge zu behalten, daß die Rechnungen G Mies einige Voraussetzungen enthalten, die nach dem eigenen Urteil dieses Forschers nur beschränkt, in manchen Fällen aber bestimmt nicht zutreffen. Eine solche Voraussetzung ist insbesondere die Annahme kugeliger Gestalt der Goldteilchen. Es ist bereits eine Anzahl Grunde angefuhrt worden (so z. B. S 154, ferner 258), welche deutlich dafür sprechen, daß im Gegenteil Goldteilchen in Solen anisodimensional sind[1]). Ebenfalls nicht vollig einwandfrei ist die Annahme, daß sich Strahlung, Polarisation usw. eines ganzen Dispersoids berechnen laßt durch einfache Multiplikation der betreffenden Größen der Einzelteilchen Im Gegenteil wurde schon oben auf die Erorterungen von J. L. Soret hingewiesen, gemaß denen durch Wiederholung eines mit Polarisation verknupften Beugungsvorganges eine Schwachung der Polarisation eintritt (vergleiche indessen weiter unten S. 255) Dieser Einwand gilt namentlich, wenn man nicht z. B. ultramikroskopisch dunne optische Schichten, sondern solche von Millimetern und mehr betrachtet[2]) Sodann ist aber ein weiterer, nicht minder wichtiger Faktor namhaft zu machen, welcher erhebliche Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung ergeben konnte G Mie geht bei seinen Rechnungen aus von den spezifischen optischen Konstanten (Reflexions- und Ab-

[1]) In der eben erschienenen Erweiterung der Mieschen Theorie auch auf anisodimensionale Teilchen von R. Gans (Ann d. Physik 37, 881, 1912) sind die Konsequenzen fur die Polarisation zwar angedeutet, nicht jedoch so ausfuhrlich diskutiert worden, daß sie hier mitgeteilt werden könnten.

[2]) Auch die von G. Mie (l. c. S. 414) angenommene Unabhangigkeit der Farbe resp. selektiven Absorption der Sole von ihrer Konzentration ist nur mit Einschrankung zutreffend (vgl. Kap. 9).

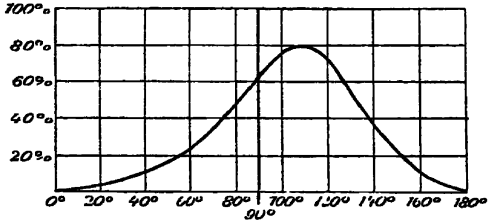
sorptionsvermögen, Brechungskoeffizient usw.) des massiven Metalles resp. der maximalen Schichtdicken, bei denen diese Konstanten gerade meßbar sind und von der Schichtdicke unabhangig geworden sind (siehe oben S. 67). Nun ist aber, wie aus den Erorterungen S. 70 ff. hervorgeht, die mathematische Funktion, nach welcher sich die numerischen Werte dieser Konstanten mit der Schichtdicke resp. dem Dispersitatsgrad ändern, keineswegs so sichergestellt resp. experimentell

Fig. 61.



Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von „Goldsolen“ bei unendlich feinen Teilchen (nach G Mie).

Fig. 62.



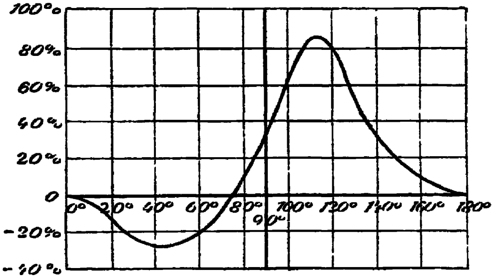
Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von „Goldsolen“ bei der Teilchengroße 160 $\mu\mu$ (nach G. Mie).

so weitgehend bestatigt worden, daß die Annahme irgendeiner der aufgestellten Beziehungen nicht noch eine erhebliche Fehlermoglichkeit in sich burge. Es ist dem Verfasser nicht gelungen, aus den Mieschen Rechnungen die hier fur diese Abhangigkeit gewählte Funktion zu erkennen, resp. überhaupt festzustellen, ob und in welcher Weise dem in der Regel nur wenig berucksichtigten Einfluß des Dispersitatsgrades auf die optischen Konstanten der Metalle hier Rechnung getragen worden ist.

Selbst beim Zugestandnis einer großen Fehlerbreite infolge der Unsicherheit der genannten Voraussetzungen ergeben sich beim Vergleich der Mieschen Theorie speziell fur die Pola-

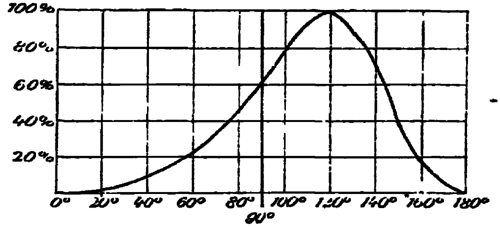
risation noch recht erhebliche Differenzen zwischen Voraussage und Beobachtung. Dies gilt zunächst für die Variation der Lage des Polarisationsmaximums mit dem Dispersitätsgrad. Nach G. Mie soll dasselbe, zum mindesten für Gold, bei Teilchengrößen unter 100 $\mu\mu$ bei 90°, bei größeren Teilchen aber bei großern Winkeln liegen. Nun besteht aber kein Zweifel darüber, daß in Metallsolen beim Altern und ebenso

Fig. 63.



Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von „Goldsolen“ bei der Teilchengröße 180 $\mu\mu$ (nach G Mie)

Fig 64.



Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von fingierten vollkommen leitenden unendlich feinen Teilchen

beim Zusatz von Saure eine Vergroßerung der Teilchen, resp. eine Abnahme des Dispersitatsgrades stattfindet Wenn schon also auch wegen Mangel an direkter Teilchenbestimmung ein unmittelbarer Vergleich zwischen Theorie und der experimentellen Beziehung zwischen Winkel und Dispersitätsgrad nicht moglich ist, so kann doch unzweifelhaft über den Sinn dieser Anderung mit abnehmendem Dispersitätsgrad im Experiment etwas ausgesagt werden Samtliche hierfür in Betracht kommenden Versuche (von E. Müller) zeigen nun, daß beim Altern oder beim Zusatz von Koagulations-

mitteln, d. h. beim Großerwerden der Teilchen das Polarisationsmaximum immer näher an 90° kommt, statt sich von ihm zu entfernen, wie es die Miesche Theorie verlangt Man vergleiche alle in Tab 19—22 und Fig. 53—58 angefuhrten Falle, stets wandert mit fortschreitender Koagulation, d. h. zunehmender Teilchengroße, das Polarisationsmaximum von hoheren zu niedrigeren Winkeln, und nicht in den hochdispersen, sondern erst in den groberen Stadien nahert sich das Verhalten der Polarisation dem Verhalten nichtmetallischer Dispersoide (vgl. z. B. Kurve B in Fig. 56 und Kurve IV in Fig. 53 mit der vollig übereinstimmenden Polarisationskurve fur Mastixsuspensoid Fig. 48). Dies ist offenbar ein Widerspruch zwischen der Mieschen Theorie und der Erfahrung, während, wie oben erwähnt, die Theorie von J J. Thomson-F. Ehrenhaft diesen Tatsachen gerecht wird. Desgleichen erklaren sich die von G. Mie gegen die „elektrische" Theorie angefuhrten Befunde R. Threlfalls leicht durch die Annahme, daß letzterer Forscher mit relativ grob dispersen Systemen gearbeitet hat, eine Annahme, welche gemäß den Angaben über die Herstellungsmethoden seiner Versuchsobjekte große Wahrscheinlichkeit besitzt Ob vielleicht die auf S 235 vermerkten kleinen Maxima mancher anscheinend hochdisperser Systeme dem Mieschen Maximum entsprechen, so daß die Gesamtkurve sich zusammensetzt aus einer der Theorie und einer ihr nicht folgenden Kurve (letztere vielleicht die Polarisation gröberer Teilchen darstellend usw) — das kann erst durch weitere experimentelle Arbeiten entschieden werden

Ahnliches gilt auch für die Variation des Betrages der Polarisation mit dem Dispersitatsgrad. Nach G Mie sind nur Goldteilchen unterhalb 100 μμ vollstandig polarisiert, die Polarisation wird im allgemeinen um so unvollstandiger, je größer die Teilchen sind, wennschon die Miesche Theorie hier Maxima und Minima vorzusehen scheint[1]) Aus den Tab 19—21 und Fig. 53—57 ergab sich aber fur Gold- und Platinsole unter allen Umständen eine Zunahme der Polarisation mit abnehmendem Dispersitatsgrade, d. h. mit zunehmender Teilchengroße, während nur das kol-

1) Der Maximalwert der Polarisation beträgt bei 160 μμ 0.76, bei 180 μ dagegen 0.82; l. c. S. 428; siehe auch die Fig. auf S. 252 und 253.

loide Silber sich entsprechend der Mieschen Theorie verhält Auch dies ist ein Widerspruch, indessen nicht nur zur Mieschen Theorie, sondern auch zu der von J. J. Thomson-F. Ehrenhaft, da mit letzterer zwar das Verhalten von Gold- und Platinsolen, nicht jedoch das der Silbersole übereinstimmt.

Endlich sei noch kurz auf den sehr bemerkenswerten spezifischen Einfluß der Konzentration auf den Betrag der Polarisation hingewiesen (siehe S. 240 ff.), dessen allgemeine Form gleich zu sein scheint fur isolierende wie fur metallische Teilchen. Dieser komplizierten Funktion tragt weder die Miesche noch die Thomson-Ehrenhaftsche Theorie Rechnung, insofern als in beiden Unabhängigkeit der Polarisation der Einzelteilchen und dementsprechend ein einfaches proportionales Verhaltnis zwischen Polarisation und Konzentration angenommen wird. Sodann aber sei mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß auch das des ofteren angefuhrte Soretsche Theorem offenbar nicht die einfache Form haben kann, gemaß welcher die Wiederholung einer Beugung in dispersen Systemen den Betrag der Polarisation unter allen Umstanden schwacht. Im Gegenteil scheint experimentell bei sehr großen Verdunnungen eine Verstarkung, erst dann die erwartete Schwachung stattzufinden — Bezuglich des Einflusses der Wellenlange und der Intensitat des Lichtes auf Lage und Betrag der Polarisation finden sich keine unmittelbaren Folgerungen in der Mieschen Arbeit —

Zusammenfassend wird man also sagen mussen, daß sowohl die elektrische Theorie von J. J. Thomson-F. Ehrenhaft, als auch diejenige von G Mie die experimentell gefundenen Erscheinungen der Polarisation in Metallsolen heute noch nicht erschöpfend und befriedigend zu erklaren vermag. Dies mag gewiß zum Teil an der schwierigen Definition der zu untersuchenden Systeme liegen· speziell die polydisperse resp. anisopsegmatische Beschaffenheit der meisten naturlichen Dispersoide ist ein von jeder Theorie ungemein schwer zu berücksichtigender Faktor Zum andern Teil aber liegen zweifellos noch Unvollkommenheiten der Theorie vor Vielleicht wurde ein etwas umfassenderes induktives Studium der Polarisation in Dispersoiden, unter Zuhilfenahme der ultramikroskopischen Methoden der Dispersitätsgradbestimmung, von Methoden zur Herstellung isopsegmatischer Systeme, ferner aber ein

systematischer Vergleich der anscheinend nur quantitativen Verschiedenheiten zwischen isolierenden und metallischen Dispersoiden ein sicheres Fundament fur den Aufbau der Theorie ergeben. Es ist vielleicht zu vermuten, daß letztere in noch größerem Maße die elektrischen Eigenschaften der dispersen Phasen zu berücksichtigen haben wird, als dies in der Mieschen Theorie geschehen ist, dagegen nicht auf die spezifischen Werte der andern Eigenschaften so weit verzichten kann, wie dies die Theorie von J. J. Thomson-F. Ehrenhaft tut

§ 14. Einzelpolarisation in Kolloiden.

Zur Beobachtung der Polarisation der Einzelteilchen kolloider Systeme bedarf es ersichtlich des Ultramikroskops. Es handelt sich also um Erscheinungen, die man beobachtet, wenn zwischen ultramikroskopischem Objekt und Lichtquelle ein Polarisator, oder zwischen Objekt und Auge ein Analysator geschaltet wird. Derartige Beobachtungen wurden angestellt u. a. von R. Zsigmondy[1]), H. Siedentopf[2]), W. Steubing[3]) und W. Bachmann[4]) usw.

Bei kugelförmigen isotropen Teilchen muß, entsprechend den Versuchen von J. Tyndall an Tröpfchen, sowie gemäß jeder Theorie der Polarisation, auch das einzelne Teilchen sein Polarisationsmaximum rechtwinklig zur Beleuchtungsachse haben; es muß also die Fresnelsche Polarisationsebene parallel sein der Einfallsebene, d. h der Ebene durch beleuchtendem und abgebeugtem Hauptstrahl. In der Tat zeigen nach H. Siedentopf und W. Steubing vielfach z. B Goldultramikronen im Ultramikroskop das entsprechende Verhalten: sie verschwinden zweimal bei einer vollständigen Drehung des Analysators, und zwar dann, wenn die Stellung des Nikols $\perp$ (senkrecht) zur Einfallsebene steht. Analog verhalten sich Teilchen in stark hydratisierten Systemen, z. B in Eisenhydroxyd-, Kupferkarbonatsolen (R Zsigmondy), ferner in Gelatine-, Agar-, Kieselsäurelösungen usw. (W. Bach-

[1]) R. Zsigmondy, Z Erkenntnis d Kolloide, Jena 1905, S. 91ff.
[2]) H. Siedentopf, Ann. d. Physik. 10, 11 (1903), Verh d D physik. Ges. 7, 280 (1905); 12, 22 (1910).
[3]) W. Steubing, Ann d. Physik. 26, 329 (1908)
[4]) W. Bachmann, Z. f anorg Chem. 125 (1912)

mann). Es sind gewöhnlich die lichtschwachen, d. h. vermutlich kleineren oder aber starker hydratisierten Teilchen, welche am vollstandigsten verschwinden, entsprechend dem obigen Befund, daß speziell bei nichtmetallischen Dispersoiden die Polarisation um so vollstandiger ist, je höher dispers die Teilchen sind. Haufig sind es auch Aggregate kleiner, optisch oder dimensions-amikroskopischer Teilchen, die selbst zu mikro- und makroskopischen Flocken sich vereinigen können, wobei trotz dieser großen Gesamtdimensionen bei senkrechter Stellung des Nikols ein Ausloschen erfolgt (H. Siedentopf bei kolloiden Alkalimetallen in Steinsalz, R. Zsigmondy, W. Bachmann bei Hydroxyden, Gelatine, Kieselsaure usw.) Durchaus nicht immer braucht die Polarisation total zu sein; mitunter findet nur eine Schwachung, nicht ein volliges Ausloschen der Ultrabilder statt (Gele usw. R. Zsigmondy, W. Bachmann; Goldsole, W. Steubing)[1].

Indessen hat H. Siedentopf bei kolloiden Alkalimetallen im Steinsalz, ferner aber auch bei kolloidem Gold und Silber sowohl in Glas als Dispersionsmittel als auch in waßriger Dispersion zahlreiche Teilchen beobachten können, welche anomale Polarisation zeigten, d. h. nicht bei senkrechter Stellung des Nikols verschwanden. Diese Teilchen können von den normal polarisierenden im Objekt durch den Kunstgriff getrennt beobachtet werden, daß man mit von vornherein senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Lichte beleuchtet. Man schaltet also in die Beleuchtungsvorrichtung einen Polarisator senkrecht zur Einfallsebene, so daß die normal polarisierenden Teilchen ausgeloscht sind. Untersucht man nun mit einem zweiten Nikol als Analysator die ubriggebliebenen Teilchen, indem man ihn z. B. durch ein Uhrwerk langsam rotieren laßt, dann verschwinden die ubriggebliebenen Teilchen nicht alle auf einmal, sondern periodisch bei den verschiedensten Stellungen des Analysators. Ihr Polarisationsmaximum liegt

[1]) Es ist indessen nicht möglich, aus der nur teilweisen Polarisation von Ultramikronen mit einiger Sicherheit auf ihre Zusammensetzung aus noch kleineren Partikeln zu schließen, wie dies R. Zsigmondy und W. Bachmann (l. c) tun. Denn wie aus vorangehender Schilderung hervorgeht, gibt es außer dem Dispersitatsgrade noch eine große Anzahl anderer Variabeln, von deren Anderung die Vollständigkeit der Polarisation beeinflußt wird.

also bei individuell verschiedenen Stellungen des Nikols, d. h. bei verschiedenen Winkeln[1]). H. Siedentopf fand allgemein, daß insbesondere die größeren Teilchen dies Verhalten zeigten (z. B. die ultramikroskopisch orangefarbenen, makroskopisch blauen Goldteilchen des sog. Saphiringlases), und führt diese Erscheinung auf eine anisodimensionale Beschaffenheit der Teilchen, d. h. auf eine blatt- oder nadelförmige Gestalt derselben zurück. Eine vorzügliche Bestätigung dieses Schlusses ist die Tatsache, daß kolloides Alkalimetall in Steinsalz, ferner auch Gold- und Silbersol in dünnen adsorbierten Schichten willkürlich zu anomaler Polarisation gebracht werden konnte, einfach dadurch, daß ein einseitig gerichteter Druck auf die Präparate ausgeübt wurde. Neben sehr interessanten (übrigens schon von M. Faraday beobachteten) Farbänderungen[2]) erlangten die vorher normal polarisierenden Teilchen die geschilderte anomale Polarisation. Die sich unmittelbar anbietende Erklärung ist die, daß durch den einseitigen Druck eine Deformation der Teilchengestalt, insbesondere eine Abplattung usw. stattgefunden hat

Daß in der Tat, speziell in Goldsolen, wie bereits früher erwähnt, anisodimensionale Teilchen vorkommen können, wird durch unmittelbare Beobachtung von Ultramikronen in polarisiertem Lichte gezeigt. W. Steubing (l. c.) fand, wiederum ganz vorwiegend bei größeren Teilchen (blauen und violetten Goldsolen), daß die Teilchen bei Betrachtung im polarisierten Licht ihr annähernd punktförmiges Bild änderten. Sie erschienen auseinandergezerrt, und zwar in zwei Richtungen, horizontal und vertikal, bisweilen nur in einer allein, manchmal in beiden Richtungen zugleich. In letzterem Falle erschienen sie als eine Art Kreuz. Beifolgende Figur 65 gibt diese Erscheinung nach W. Steubing wieder. Auch hier kann die Erklärung in einer anisodimensionalen Gestalt der Teilchen gefunden werden, insofern, als bei bestimmter Stellung des Nikols das nach einer Richtung ausgesandte Licht bereits vollständig polarisiert und verschwunden, daß nach einer (oder zwei) andern Richtungen abgebeugte Licht dagegen noch nicht oder unvollständig polarisiert und darum noch sichtbar ist. Auch bei

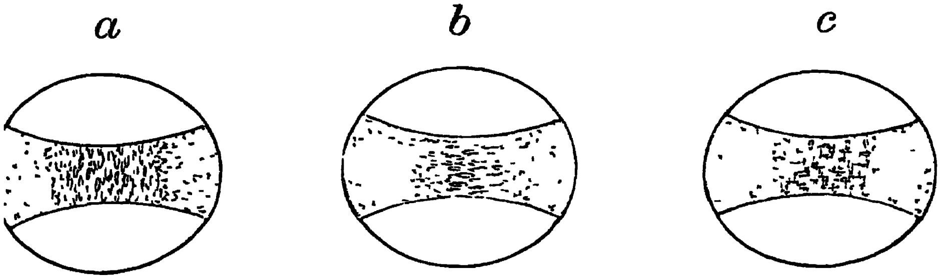
[1]) Siehe hierzu Kap. 5, Drehung der Polarisationsebene in Kolloiden.

[2]) Diese wurden in Kap. 9 besprochen.

Farbstoffen sind analoge Beobachtungen gemacht worden. H. Siedentopf[1]) fand z. B., daß die grünlichen länglichen Fadchen, welche frische Benzopurpurinsole unter dem Ultramikroskop zeigen, senkrecht zur Fadenachse ein Maximum linearer Polarisation zeigten — Auf weitere Polarisationsphanomene, welche auf der Doppelbrechung mancher kolloider Systeme beruhen, wird in Kap. 7 eingegangen werden.

Es sei indessen darauf hingewiesen, daß auch noch eine andere Erklärungsmoglichkeit vorliegt, welche auf eine anisodimensionale Gestalt der Teilchen verzichtet und in einer optischen Anisotropie die Ursache für die anormale Polarisation erblickt. Allerdings kristallisieren speziell Gold und Silber bekanntlich regulär (tesseral, oktaedrisch), so daß

Fig. 65



Beobachtungen von Goldultramikronen im polarisierten Lichte (nach W. Steubing).

diese zweite Erklärung in den vorliegenden Fällen unwahrscheinlich wird. Andererseits gelingt es aber z. B auch durch Druck sehr verschiedene Korper doppelbrechend und damit anisotrop zu machen (siehe Kap 7). Daß aber auch kolloide Zustandsformen von Stoffen optisch anisotrop werden konnen, die in grobdispersem kristallisierten Zustand isotrop sind, wird aus Kap 7 zur Genuge hervorgehen.

Anhang: Ermittlung von Dispersitätsgrad und Konzentration aus Polarisationsmessungen.

In Kurze sei darauf hingewiesen, daß eine genauere Kenntnis der Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad, Konzentration

[1]) H Siedentopf, Koll.-Zeitschr. 6, 5 (1910)

und Polarisationswinkel oder -betrag eine bequeme Methode umgekehrt zur Ermittlung der ersten beiden Großen darstellen würde. Freilich ware hierzu erst einmal die genauere empirische Kenntnis der betreffenden Funktionen notwendig, die voranstehend wiedergegebenen Resultate zeigen die Unerläßlichkeit neuen experimentellen Materials. Andrerseits berechtigt die auf S. 216 aufgestellte und geprufte einfache quantitative Abhängigkeit von Konzentration und Polarisation innerhalb eines großen Konzentrationsgebietes zu der Hoffnung, hier wirklich brauchbare Methoden zu finden.

Theoretisch ist eine derartige Berechnung von F. Ehrenhaft (l. c.) auf Grund der von J. J. Thomson und ihm selbst entwickelten Theorie bereits versucht worden. Er gibt die Formel

$$a = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \frac{\lambda}{n},$$

worin a der Teilchenradius, n der Brechungskoeffizient von Luft in Wasser (?) und λ das Maximum der Absorption des Lichtes im Spektrum des betreffenden Dispersoids ist. Da eine Prufung der mit dieser Formel erhaltenen Zahlenwerte mit den Ergebnissen unabhangiger z. B. ultramikroskopischer Methoden nicht vorgenommen wurde, erubrigt sich die Mitteilung von auf diese Weise bestimmten Dispersitatswerten. Nicht zu vergessen ist dabei, daß die theoretischen Grundlagen dieser Formel gemaß den Ausfuhrungen des vorigen Abschnittes zur Zeit noch nicht als einwandfrei zu bezeichnen sind

Funftes Kapitel.

Drehung der Polarisationsebene in Kolloiden.

§ 15. Allgemeines. Drehung in Suspensoiden.

1. Allgemeines. Bekanntlich existiert eine große Anzahl fester, flussiger und gasförmiger Stoffe (z. B. Quarz, Rohrzuckerlösung, Terpentindampf), welche die Polarisationsebene eines Strahles linear polarisierten Lichtes während seines Durchganges drehen, und zwar nach rechts oder nach links. Man erkennt qualitativ das Vorhandensein von „optischer Aktivitat", Drehung der Polarisationsebene oder Zirkularpolarisation dadurch, daß in einem aus Polarisator und Analysator (z. B. aus zwei Nikols) bestehenden Apparat bei senkrechter Stellung der beiden Nikols zueinander keine Verdunklung eintritt wie etwa bei linearer Polarisation, falls der betreffende Korper dazwischen geschaltet wird, wohl aber, wenn der Polarisator oder Analysator um einen bestimmten Winkel nach rechts oder nach links gedreht wird. Die Starke der optischen Drehung ist dabei zunachst proportional der Schichtdicke der aktiven Substanz. Sie variiert in komplizierter und wechselnder Weise mit der Temperatur. In flussigen und gasförmigen Dispersoiden nimmt sie besonders haufig zu mit steigender Konzentration, ohne daß indessen letzteres notwendig der Fall ist. Sie variiert mit der Wellenlange des polarisierten Lichtes, indem häufig die Drehung zunimmt mit abnehmender Wellenlänge, d. h. stärker ist im Violett als im Rot, trotzdem auch anomale Rotationsdispersion zu beobachten ist. Sie ist endlich zuweilen zeitlich unbestandig, d. h. nimmt nach der Herstellung der Lösung zu

oder ab (Multirotation) bis zu einem konstanten Endwert usw. Bei den zunächst in Frage kommenden flüssigen Dispersoiden definiert man als Maß der „spezifischen Drehung“

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \pm \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d},$$

wobei t die Temperatur, λ die Wellenlänge des polarisierten Lichtes, α der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge der durchstrahlten Flussigkeitsschicht, p die Gewichtsprozente aktiver Substanz, d die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur t, das +-Zeichen rechtsdrehende und das —-Zeichen linksdrehende Stoffe bezeichnet. Wegen weiterer Einzelheiten, speziell wegen der Apparatur muß auf die Lehrbücher verwiesen werden[1]).

Von besonderer Wichtigkeit für das Verständnis der Zirkularpolarisation in Dispersoiden ist nun das Gesetz von Biot (1817), gemäß dem in einem vielphasigen System, z. B. in einem Stapel aufeinandergeschichteter Quarzplattchen die Gesamtdrehung gleich ist der Summe der Einzeldrehungen, m. a. W. gleich der Drehung, den eine massive Quarzplatte von der Gesamtdicke des Stapels ausuben wurde Direkt als dispersoidchemische Erweiterung dieses Gesetzes kann man bei typisch dispersen Systemen eine Proportionalitat zwischen Drehung und Konzentration folgern, wie eine solche in der Tat vielfach (z B. beim Rohrzucker) gefunden wird. Denn auch in diesem Falle gestattet die allgemeine Lehre von den dispersen Systemen eine Auffassung der gelösten Teilchen als „Schichten“, nur eben von solchen außerordentlich kleiner Dicke. Dies gilt noch mehr fur die Zirkularpolarisation in kolloiden und gröberen Dispersionen. Freilich ist hierbei stets die Voraussetzung, daß durch Anderung der Konzentration die physikalische Beschaffenheit der dispersen Phase, insbesondere ihr Dispersitats- und Solvatationsgrad nicht beeinflußt wird. Da diese Voraussetzung keineswegs haufig erfullt ist, so darf man sich nicht wundern, daß auch in Kolloiden eine strenge Proportionalität nicht immer zutrifft.

---

[1]) Siehe insbesondere H. Landolt, Das opt. Drehungsvermögen 2. Aufl. Braunschweig 1898.

2. *Experimentelles über optische Aktivität in suspensoiden Systemen.*

Die anscheinend einzigen Untersuchungen über die Zirkularpolarisation von gröberen Dispersionen rühren von H. Landolt[1]) her. Er untersuchte Natriumchlorat einmal in Kristallplatten, sodann in möglichst fein gepulvertem Zustande (Teilchengröße ca. 3—12 μ) in einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff (zur Erzielung eines mit dem des Salzes gleichgroßen Brechungskoeffizienten), sowie schließlich auch aufgeschüttelte Niederschläge dieses Salzes, die er durch Fällung mit Alkohol aus den gesättigten waßrigen Losungen herstellte. Er erhielt für die makroskopische Kristallplatte eine (spezifische) Drehung von $+1.42^0$, für das feinst gepulverte Salz eine solche von $+1.41^0$, d. h. also denselben Wert. Bei den Niederschlagen erhielt H. Landolt jedoch stets kleinere Werte für die Drehung. Er fuhrt das darauf zurück, daß bei der Alkoholfällung vermutlich stets sowohl Rechtssalz als auch Linkssalz entsteht, so daß die algebraische Summe entsprechend dem Gesetz von Biot einen kleinern Wert ergibt.

Es erhebt sich nun die wichtige Frage, ob tatsachlich der Wert der Zirkularpolarisation vollkommen unabhangig ist vom Dispersitatsgrade eines suspensoiden Systems. Die von H. Landolt beim Zerreiben erreichten Teilchengroßen liegen noch beträchtlich z B uber den für Kolloide charakteristischen Dimensionen In der Tat mußte er seine Versuchsröhren rotieren lassen, um die Teilchen in Suspension zu erhalten. Auf der andern Seite zeigt aber eine molekulardisperse Losung von Natriumchlorat keine Spur von Zirkularpolarisation. Nun verlangt aber die fur das ganze vorliegende Buch grundlegende Auffassung von der Stetigkeit der Ubergänge zwischen grob, kolloid und molekulardispersen Systemen, daß auch die Drehung der Polarisationsebene nicht plötzlich bei einem Kristalldurchmesser beispielsweise von 1 μ auftreten, dagegen bei etwas kleinern Dimensionen ganzlich fehlen kann. Es ware also zunachst zu vermuten, daß bei hoher dispersen, z. B typisch kolloiden Systemen im vorliegenden Falle eine Abnahme der Drehung

[1]) H Landolt, Sitz.-Ber. der Berl. Ak. d. Wiss. 1896, S. 785; Ber d. Dtsch chem. Ges **29**, 2404 (1896).

erfolgt. Möglicherweise sind daher die bei Alkoholfällung erhaltenen kleinern Drehungswerte zu einem Teil bereits auf die Abnahme der Zirkularpolarisation bei höherem Dispersitätsgrade zurückzuführen. Der experimentelle Beweis für diese interessante Folgerung ist noch zu erbringen[1]).

Für die Drehung der Polarisationsebene in suspensoiden Kolloiden liegen Messungen an ganzen Systemen noch nicht vor[2]) Wohl aber ist bereits (S. 257) auf die von ihrem Entdecker H. Siedentopf als „anomale" Polarisation bezeichnete Erscheinung an einzelnen ultramikroskopisch betrachteten Gold- und Alkalimetallteilchen aufmerksam gemacht worden[3]), die äußerlich eine ganz auffällige Ähnlichkeit mit dem Verhalten zirkularpolarisierender Teilchen zeigt[4]). H. Siedentopf fand, daß einzelne Ultramikronen des durch kolloides Alkalimetall gefärbten Steinsalzes, desgleichen auch die größeren Goldteilchen im sog. Saphiringlas nicht bei senkrechter Stellung des Nikols verschwinden, wohl aber bei verschiedenen Drehungswinkeln des Analysators. Dieses Verhalten entspricht offenbar genau der oben gegebenen Definition eines zirkularpolarisierenden Teilchens, und der Schluß liegt nahe, daß kolloide Metallteilchen die Polarisationsebene zu drehen imstande sind. Es wäre dies um so bemerkenswerter, als diese Drehung der Polarisationsebene durch eine Zirkularpolarisation bei der Beugung des Lichtes hervorgerufen werden müßte. Freilich handelt es sich einstweilen nur um die Möglichkeit, nicht um den sicheren Nachweis der Zirkularpolarisation kolloider Metallteilchen, da die beschriebene Erscheinung möglicher-

---

[1]) Bemerkenswerterweise finden sich noch nicht einmal Versuche über die optische Aktivität von Quarzsuspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades. Auch der optisch ungewöhnlich stark aktive Zinnober ($[\alpha] = \pm 325^{\circ}$) sollte in verschieden dispersem Zustande untersucht werden. Interessant erscheint der Einfluß der Lageänderungen infolge Brownscher Bewegung bei flüssigen Dispersoiden.

[2]) Es bedarf wohl kaum eines besonderen Hinweises, daß hier ein ebenso unbearbeitetes wie interessantes Gebiet experimenteller Kolloidforschung vorliegt.

[3]) H. Siedentopf, Verh. d. Dtsch. physik. Ges. 7, 280 (1905) vergl. oben im Text S. 256 ff.

[4]) Diese Möglichkeit wird von H. Siedentopf nicht erwähnt.

Tab. 26, A.

Optische Drehung organischer Kolloide.

A. Tierische Eiweißstoffe	$[\alpha]_D$
Serumalbumin (J. Sebelien[1]); dialysierte Lösung in destilliertem Wasser	— 6.1 bis 62.6°
Eialbumin (T. B. Osborne u. G F. Campbell[2]); in Wasser	— 28.6 bis 30.8°
Laktalbumin (J. Sebelien, l. c), dialysierte Lösung in destilliertem Wasser	— 36.4 bis 36.98°
Kasein (F. Hoppe-Seyler, l c.)	
neutrale Lösung	— 80.0°
schwach alkalisch	— 76.0°
stark alkalisch . . .	— 91 0°
Fibrinogen (C. E. Cramer[3]); in 1 3 bis 1.8% Kochsalzlösung	— 35.2 bis 37 7°
Gelatine (De Bary, H. Trunkel[4]); das Drehungsvermogen variiert außerordentlich stark mit den Versuchsbedingungen (siehe weiter unten im Text)	— 202 bis 303°
β-Gelatine, durch Kochen erhalten (K Kruger, F Framm, H. Trunkel, l. c.); variiert ebenfalls außerordentlich stark mit der Dauer der Vorbehandlung usw.	— 70 bis 256°
Hamoglobin (A. Gamgee und Cr Hill[5]), wassrige Losung, [α] für rotes Licht . . .	+ 10 4°
α-Nukleoprotein von Pankreas (A. Gamgee und W. Jones[6]); in verd Ammoniak; rotes Licht	+ 38 10°

weise auch durch eine stark anisodimensionale Beschaffenheit der Teilchen erklart werden kann (H. Siedentopf) Falls namlich die Teilchen nadel- oder blattchenformige Gestalt haben, d. h. nach zwei oder einer Dimension nur sehr wenig Licht abbeugen, so kann ein Ausloschen der Teilchen dann erfolgen, wenn die Langsdimensionen der Teilchen

[1]) J Sebelien, Z f. physiol Chem 9, 445 (1885).

[2]) T. B. Osborne und G. F. Campbell, Journ. Amer Chem. Soc 22, 422 (1900).

[3]) C. E. Cramer, Z. f. physiol Chem. 23, 83 (1897).

[4]) H. Trunkel, Biochem Zeitschr. 26, 493 (1910)

[5]) A. Gamgee und Cr. Hill, Hofmeisters Beitr. 4, 1 (1903).

[6]) A. Gamgee und W. Jones, ibid. 4, 10 (1903).

Tab. 26, B.

Optische Drehung organischer Kolloide.

B. Pflanzliche Eiweißstoffe	$[\alpha]_D$
Edestin aus Hanfsamen (T. B. Osborne und J. F. Harris[1]); in 100% NaCl	— 41.7°
Globulin aus Leinsamen (T. B. Osborne und J. F. Harris) in 10% NaCl	— 43.53°
Gliadin aus Weizen (T B. Osborne und J. F. Harris); in 80% Alkohol	— 92 28°
Zein aus Mais (T. B. Osborne und J. F. Harris), in 90% Alkohol	— 28.0°
Nukleinsäure des Weizenembryo (T. B. Osborne[2])	+ 73°

senkrecht zur Polarisationsebene des einfallenden Lichtes steht. Dies tritt je nach der zufälligen Orientierung der Ultramikronen natürlich bei von Fall zu Fall verschiedenen Winkeln zum Analysator ein. Die experimentelle Entscheidung zwischen diesen zwei[3]) Möglichkeiten steht noch aus; sie dürfte angesichts der speziellen, noch wenig studierten optischen Bedingungen derartig kleiner Teilchen ziemlich schwierig herbeizuführen sein.

§ 16. Optische Drehung in solvatisierten Emulsoiden.

1. Beispiele. Literatur. Während die optische Aktivität suspensoider Kolloide noch ein fast völlig unerforschtes Gebiet darstellt, liegen bereits ziemlich zahlreiche Untersuchungen vor über die optische Aktivität speziell organischer Emulsoide z. B. der Eiweißstoffe. Dagegen fehlen wiederum Untersuchungen über die Drehung anorganischer Emulsoide wie z. B. der Kieselsäure, Metallhydroxyde usw. Namentlich eine Untersuchung der optischen Aktivität der Kie-

[1]) T. B Osborne und J. F. Harris, Journ. Amer Chem Soc 25, 853 (1903); siehe auch Ergebn. d. Physiol. 10, 62 (1910).

[2]) T. B. Osborne, Amer. Journ. Physiol 9, 69 (1903)

[3]) H. Siedentopf erwähnt als dritte Möglichkeit das Vorhandensein starker Doppelbrechung in den Ultramikronen, vgl. indessen hierzu w. u. Kap. 7.

Tab. 26, C.

Optische Drehung organischer Kolloide.

C. Weitere organische Emulsoide usw.	$[\alpha]_D$
Stärke (Z. Gatin-Gruszewska[1]), E. Fouard[2]) usw.); sehr variabel mit den Versuchsbedingungen	+ 183 bis 221°
Dextrine drehen in der Regel schwacher als Starke (siehe z. B. H. Landolf, l. c S. 539ff.)	
Glykogen (letzte Bestimmung an reinstem Material von Z Gatin-Gruszewska[3]))	+ 196.57°
Zellulose in Kupferoxydammoniak (Lévallois[4]); nach Béchamp[5]) sehr variabel, s. w. u)	— 20°
Zelluloseester, z. B. entstanden durch Behandlung mit Säuren, drehen dagegen rechts (Hónig und Schubert[6])); siehe weiter unten im Text.	
Nitrozellulosen drehen ebenfalls rechts, Werte stark variabel[7]).	
Kautschuk ist optisch inaktiv (F. W. Hinrichsen und J. Marcusson[8])).	
Tannin, neueste Bestimmungen von E. Fischer und K. Freudenberg[9]), bei 20°	
in Wasser	+ 58 23 bis 70 77°
in Alkohol	+ 18.43°
Weitere Einzelheiten s w u im Text.	

---

[1]) Z Gatin-Gruszewska, Compt rend. 146, 540 (1908)

[2]) E Fouard, L'état colloidal de l'Amidon etc (Laval 1911), daselbst weitere Literatur

[3]) Z. Gatin-Gruszewska, Pflügers Arch 102, 569 (1904); daselbst die ältere Literatur

[4]) Lévallois, Bull soc chim (2) 43, 83, 613 (1885), Compt rend 98, 372, 732 (1884); 99, 413, 1027 (1887).

[5]) Béchamp, Compt. rend 99, 1027, 1122 (1884), 100, 279, 368 (1885).

[6]) Konig und Schubert, siehe die zusammenfassende Darstellung bei C. G. Schwalbe, Chemie der Cellulose (Berlin 1910—11), S. 264ff

[7]) Siehe C. G. Schwalbe, l. c. S. 286.

[8]) F. W. Hinrichsen und J. Marcusson, Z. f angew. Chem. 23, 49 (1910).

[9]) E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. d. Dtsch. chem. Ges 45, 921 (1912).

selsäure (als Sol wie als Gel in verschiedenen kolloiden Zuständen) wäre offenkundig von allergrößtem Interesse im Hinblick auf die bekannte optische Aktivität kristallisierten Quarzes. Es ware z. B. bei einer derartigen Untersuchung der spontanen Zustandsänderungen der Kieselsäuregallerten vielleicht möglich, die ersten Entwicklungsstadien von Kristallisationsprozessen messend zu verfolgen usw.

Für Eiweißstoffe ist allgemein eine Linksdrehung charakteristisch[1]) Dies gilt speziell für die freien oder nativen, amphoter reagierenden Systeme von Eiweißsäuren und -basen, während unter den Eiweißsalzen und Spaltprodukten häufig auch rechtsdrehende Stoffe sind. Gleichfalls rechtsdrehend sind auch komplexere Verbindungen wie Hämoglobin, Nukleoprotein usw. Aus der sehr umfangreichen Literatur sind in voranstehenden Tabellen Beispiele wiedergegeben, welche uber Sinn und Großenordnung der optischen Aktivität in diesen Systemen orientieren. Die Beobachtungen sind in der Regel bei Zimmertemperatur und Natriumlicht angestellt worden.

2. Multirotation in emulsoiden Kolloiden. Unter Multirotation versteht man die zeitliche Veranderlichkeit der optischen Aktivität molekular disperser Systeme; die Änderungen erfolgen teils aus unbekannten Ursachen d. h spontan, oder aber werden katalytisch durch verschiedene Zusatze hervorgebracht (siehe H. Landolt, l c. S. 229 ff., sowie weiter unten im Text). Bei der schon oft hervorgehobenen Labilitat der Eigenschaften kolloider und speziell solvatisierter emulsoider Systeme ist von vornherein ein analoges Verhalten zu erwarten. In der Tat ist die zeitliche Variation der optischen Drehung zuerst an mit Alkali versetzten β-Gelatinelosungen (F. Framm[2])), sodann in weitgehend gereinigten nativen Gelatinesolen (R. Boehm, H. Trunkel[3])) und

[1]) Wegen Einzelheiten und Literatur vgl. H. Landolt, l. c S. 629 ff., O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper 3. Aufl 1911; T B. Robertson, Physik. Chemie d Proteine, Dresden 1912, S. 311 ff.; T. B. Osborne, The Vegetable Proteins (London 1909); F. Hoppe-Seylers Handb. d. Physiol. usw. 7. Aufl. (Berlin 1903), S. 368.

[2]) F. Framm, Pflügers Arch. 68, 144 (1897).

[3]) H. Trunkel, Biochem. Zeitschr. 26, 493 (1910).

schließlich auch in Stärkesolen (E. Fouard[1])) beobachtet worden. Die spontanen d. h. ohne Zusätze erfolgenden Änderungen reiner Gelatine- und Stärkesole seien zunächst geschildert.

Eine durch Erwarmung hergestellte Gelatinelösung (H. Trunkel) zeigt bei Zimmertemperatur nicht konstante Drehung, sondern eine stetige Zunahme der Aktivität bis zu einem konstanten Maximalwert. Die Zeiten bis zur Erreichung dieses Maximums schwanken je nach den Versuchsbedingungen innerhalb 12 bis 120 Stunden; die Zunahmen der Drehung (verglichen mit dem Anfangswert) können mehr betragen als der Anfangswert selbst, so daß am Schluß des Vorganges die Drehung mehr als verdoppelt sein kann.

Die Einstellung auf den Maximalwert erfolgt nun um so schneller, je niedriger die Beobachtungstemperatur ist. So erforderte die Einstellung im Mittel einer großen Versuchsserie.
50.5 Stunden bei 10°; 74.5 St. bei 20°; 97.5 St. bei 25°.

Bei Temperaturen uber 25° verschwindet die Erscheinung der Multirotation allmählich; es stellt sich m. a. W. der Maximalwert, ahnlich wie bei sehr tiefen Temperaturen, sehr schnell ein, nur mit dem wichtigen Unterschied, daß bei höheren Temperaturen die Differenz zwischen Anfangs- und Endwert minimal, bei tiefen Temperaturen jedoch maximal ist.

Eine Veranschaulichung dieser Verhaltnisse gibt Tab 27 auf S. 270 und Fig 66. Die Erscheinung der Multirotation ist um so ausgesprochener, je allmählicher die Krummung der Kurven ist In den extremen Fällen, bei sehr niedriger und sehr hoher Temperatur verschwindet der allmahliche Anstieg der Drehungswerte, im ersteren Falle darum, weil die Einstellung zu schnell erfolgt, im zweiten darum, weil der Betrag der Drehungsänderung zu klein ist

Die Temperatur hat noch einen weiteren Einfluß auf die Multirotation der Gelatine: Je länger (und je hoher) das Sol vorher erhitzt worden ist, um so geringfugiger werden die zeitlichen Variationen. Fur den Einfluß der Er-

---

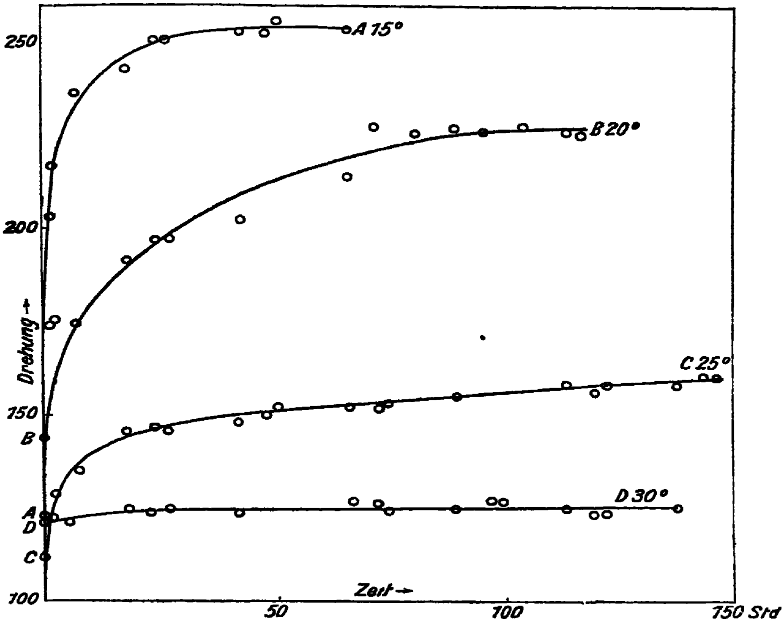
[1]) E. Fouard, L'état colloidal de l'Amidon etc (Laval 1911)

Tab 27

Einfluß der Temperatur auf die Multirotation der Gelatine nach H. Trunkel.

T = 15° c = 0.53 %			T = 15° c = 0.45 %			T = 25° c = 0.45°			c = 0.48 % T = 30°	
t	$[\alpha]_D$	k	t	$[\alpha]_D$	k	t	$[\alpha]_D$	k	t	$[\alpha]_D$
0 h	−123.5°	—	0	−144.3°	—	0	−111.6°	—	0	−122.7°
1	203.6	203.6	1	174.3	174.3	1	122.2	122.1	1	123.8
2	216.8	212 8	2	175.4	168 3	2	128.6	123.4	2	123 8
7	236.6	210.7	6.5	174.3	155.8	7	134.6	119.8	5	120.7
17.5	242.3	204.1	17.5	192 1	161.8	17.5	145.6	122.6	17.5	124.8
23.5	250.7	212 3	23.5	196.5	162.6	23.5	146.6	121.3	23.5	123.8
26	250.7	210.9	26	197.6	162.5	26	145 6	119.7	26	124.8
41 5	252.6	200.4	42	203 2	162.4	41.5	148.7	118.9	41	123.8
47.5	252.6	202 0	65 5	214.3	166.7	47.5	149 8	118.8	65.5	126.9
50	255 5	202.0	71	228.7	177.2	50	151.9	120.1	71.5	125.9
65.5	253 6	197.3	80	226 5	174.1	65.5	151.9	118.2	74	123.8
		Mittel:	89 5	227.7	173 8	71.5	151 9	117 6	89.5	124 8
		207.6	95	226.5	172.4	74	153.0	118 2	98	126.9
			104	128.7	173.1	89.5	155.1	118.5	113.5	126.9
			113.5	226.5	170.5	113.5	158.3	116.8	119.5	123.8
			116	225.4	169.5	119.5	156.2	118.8	122	123.8
					Mittel:	122	158.3	117.4	137.5	124.8
					168.3	137.5	159.4	118.6		
						143.5	160.4	119.1		
						146	160.4	119.0		
								Mittel:		
								119.4		

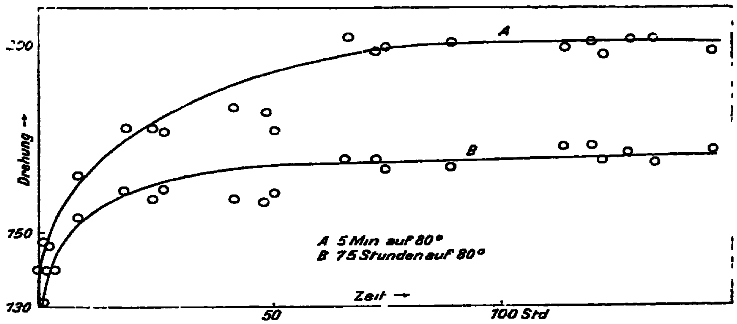
Fig. 66.



Einfluß der Temperatur auf die Multirotation der Gelatine (nach Versuchen von H. Trunkel).

hitzungsdauer gibt Fig. 67 zwei Beispiele, von der Wiedergabe der Zahlen sei wegen der großen Versuchsfehler abgesehen. Durch Einwirkung hoherer Temperaturen (z. B. 100°) tritt bekanntlich jener Umwandlungsprozeß ein, der

Fig. 67.



Einfluß des Erhitzens auf die Multirotation der Gelatine (nach Versuchen von H. Trunkel).

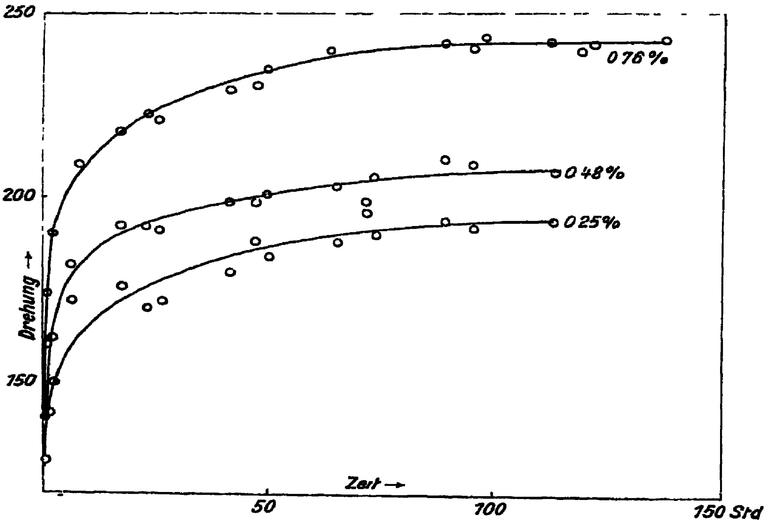
zur Bildung der nicht mehr gelatinierenden β-Gelatine führt (über die besonders charakteristische Abnahme der inneren Reibung dabei siehe z. B. Grundriß, 3 Aufl. 1912, S. 198) β-Gelatine nun zeigt keine Multirotation, wie schon F. Framm fand, und wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Tab. 28.
Optische Drehung von β-Gelatine nach H. Trunkel.

Die 0.38%ige Lösung wurde 45 Stunden auf 100° erhitzt

t	$[\alpha]_D^{25}$
0h	— 123.6°
1	127.5
2	127.5
8	123.6
17	124.9
23	126.2
26	126.2
31	124.9
37	123.6

Fig. 68.



Einfluß der Konzentration auf die Multirotation der Gelatine bei 20° (nach Versuchen von H Trunkel).

Tab. 29.
Einfluß der Konzentration auf die Multirotation der Gelatine bei 20° C
(nach Versuchen von H Trunkel).

t	A. c = 0.25 % $[\alpha]_D^{20}$ beob	berechn	Δ	B. c = 0.48 % $[\alpha]_D^{20}$ beob	berechn.	Δ	t	C. c = 0.76 % $[\alpha]_D^{20}$ beob.	berechn.	Δ
0h	127.9	—	—	143.6	—	—	0	141.1	—	—
1	141.9	145.7	−3.8	160.3	158.0	+2.3	1	174.6	182.6	−8.0
2	149.9	151.9	−2.0	162.3	164.7	−2.4	2	190.4	190.4	0
6	171.9	162.2	+8.7	182.1	175.9	+6.2	8	208.8	206.9	+1.9
17.5	175.9	173.0	+2.9	192.5	187.6	+4.9	17.5	217.9	216.9	+1.0
23.5	169.9	176.1	−6.2	192.5	191.1	+1.4	23.5	222.5	220.7	+1.8
26	171.9	178.8	−6.9	191.5	193.9	−2.4	26	221.2	222.1	−0.9
41.5	179.9	182.1	−2.2	198.8	197.6	+1.2	41.5	229.1	228.4	+0.7
47.5	187.9	183.7	+4.2	198.8	199.2	−0.4	47.5	230.4	230.3	+0.1
50	183.9	184.0	−0.1	200.8	199.5	+1.3	50	235.0	231.0	+4.0
65.5	187.9	187.3	+0.6	202.9	203.0	−0.1	64	240.0	234.4	+5.6
71.5	195.9	188.2	−2.3	198.6	204.1	−5.3	89.5	242.2	239.2	+3.0
74	189.9	188.6	+1.3	206.0	204.6	+1.4	95.5	240.3	240.1	+0.2
89.5	193.9	190.8	+3.1	210.2	206.9	+3.3	98	242.0	240.5	+2.4
95.5	191.9	191.6	+0.3	209.2	207.7	+1.5	113.5	242.2	242.6	−0.4
113.5	193.9	193.5	+0.4	207.1	209.9	−2.8	119.5	239.6	243.4	−3.8
		m = 0.06			m = 0.06		122	241.6	243.7	−2.1
		k = 145.7			k = 158.6		137.5	242.9	245.4	−2.5
									m = 0.06	
									k = 182.7	

Die Konzentration beeinflußt die Multirotation der Gelatine insofern, als die Zunahme relativ wie absolut um so großer wird, je konzentrierter das Sol ist. Umstehende Tab. 29 sowie Fig 68 geben ein Bild dieses Einflusses.

Uber den Einfluß von Zusätzen auf die Multirotation der normalen Gelatine ist noch nichts bekannt, wohl aber uber den Einfluß von Zusätzen auf die Drehung der β-Gelatine. Von F. Framm wurde die interessante Erscheinung festgestellt, daß die sonst zeitlich bestandige β-Gelatine multirotierend wird in Gegenwart von Alkali, nicht jedoch von Säuren. Und zwar nimmt die Rotation bei Alkalizusatz stetig und regelmaßig ab, wie Tab. 30 und Fig 69 zeigen, während Saurezusatz (innerhalb der beobachteten Zeiten!) keinen Einfluß hat. Die Abnahme erfolgt so regelmaßig, daß diese Versuche auch einer mathematischen Formulierung zugänglich erscheinen

Tab. 30.

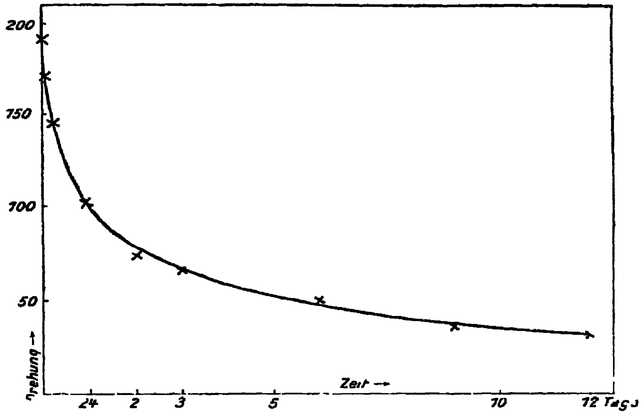
Multirotation von β-Gelatine bei Alkalizusatz (nach F Framm)

	Zeit	α_D
10 Glutin + 10 H_2O .	nach 10 Min.	— 191.8
50 Glutin + 50 NaOH (10.35 %) . .	nach 10 Min	171.2
	„ 5h	146.4
	„ 22h	103.2
	„ 2 Tagen	75.6
	„ 3 „	67.4
	„ 6 „	50.0
	„ 9 „	35.4
	„ 12 „	32.0
10 Glutin + 10 HCl (9.78 %) . .	sofort	— 167.6
	nach 24h	167.6
	„ 48h	167.2
	„ 90h	167.4
10 Glutin + 10 H_2SO_4 (13.13 %) .	sofort	— 170.6
	nach 24h	179.0
	„ 48h	173.0
	„ 90h	177.6

Diesem Verhalten entspricht genau dasjenige von Stärkesolen. Nach E. Fouard (l. c. S. 82) ist das Rotationsvermögen einer sauren Stärkelösung weitgehend konstant. Umgekehrt fällt innerhalb 24 Stunden die Drehung eines Stärkesols bei Zusatz von nur $^1/_{1000}$ norm. KOH herab von 191,5 auf 186,2°.

Sehr bemerkenswert ist nun, daß die Viskosität von Eiweißlosungen ganz ähnliche zeitliche Veränderungen bei Zusatz von Alkali zeigt. Zwar wirken auch Säuren in analoger Weise, jedoch ist die zeitliche Variation der Viskosität bei Säurezusatz in der Regel nicht so umfangreich. Wie K. Schorr[1]) fand (siehe auch Grundr. 3. Aufl. 1912, S. 209 ff.), nimmt die innere Reibung von Alkalieiweiß ebenfalls stark ab mit der Zeit, allerdings nach einem anfänglichen kleineren Anstieg. Es ist dem Verfasser wahrscheinlich, daß eine genauere polarimetrische Untersuchung sowohl dieser Eiweißsole (Serumalbumin), als aber auch speziell der normalen Gelatine ebenfalls einen primären Anstieg bei Alkalizusatz, eine multirotierende Wirkung auch von Säuren, überhaupt eine noch viel weitgehendere Analogie zwischen der Multirotation und der „Multiviskosität“ ergeben wird (siehe hierzu weiter unten S. 289 ff.).

Fig. 69.



Multirotation von β-Gelatine bei Alkalizusatz (nach Versuchen von F. Framm)

1) K. Schorr, Biochem. Zeitschr. 13, 173 (1908), 37, 424 (1911).

Multirotation bei andern Kolloiden scheint bisher nur an der Stärke beschrieben worden zu sein. E. Fouard (l c. S. 56) fand, daß auch reine, aber auf verschiedene Weise durch Erhitzen hergestellte Stärkehydrosole keine konstante Polarisation zeigten, sondern daß letztere spontan zunimmt, analog also dem Verhalten der Gelatine. Genauere Zahlenangaben fehlen.

Es steht außer Zweifel, daß grundsätzlich alle emulsoiden solvatisierten Kolloide, die zu sog. inneren Zustandsänderungen befähigt sind, Multirotation zeigen werden, und es liegt hier ein großes unbebautes Feld experimenteller Arbeit vor. Die weitere Möglichkeit, die Multirotation methodisch zur Charakterisierung von Gelatinierung, Quellung usw. zu verwenden, soll hier nur angedeutet werden.

3. Kinetik der Multirotation der Gelatine. Die Ausführungen des vorangehenden Abschnitts zeigen, daß bei emulsoiden solvatisierten Kolloiden der Wert der optischen Aktivität zuweilen (vermutlich aber sehr häufig) eine Zeitfunktion ist, so daß, wie z. B. schon E. Fouard (l. c. S. 57) hervorhebt, die Angabe eines absoluten Wertes der spezifischen Drehung solcher Stoffe unmoglich erscheint, ebenso unmoglich wie z. B. die Angabe eines absoluten Wertes der Viskosität. Nun ist diese Tatsache der zeitlichen Variabilitat einer Eigenschaft so charakteristisch fur Stoffe in kolloidem Zustand, daß an dem vorliegenden Beispiel kurz das Verfahren demonstriert werden kann, das man zur Bewaltigung dieser Schwierigkeit einzuschlagen hat. Eine solche Darstellung erscheint um so wichtiger, als noch außerordentlich haufig in der Kolloidchemie einfache Zahlen da angegeben werden, wo es sich in Wirklichkeit um ganze Zahlenreihen mit parallelen Zeitreihen handelt. Wahrend man als fast selbstverständlich Eigenschaftswerte als Funktionen von Konzentration und Temperatur darstellt, wird die Zeitabhangigkeit kolloider Eigenschaften heute noch in ganz unverhaltnismäßiger Weise unberucksichtigt gelassen[1]).

---

[1]) Siehe Grundr., 1. Aufl. 1909, S. 267, „Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie" (Dresden 1912), S. 18; Koll.-Zeitschr. 12, 218 (1913) usw.; daselbst auch Angaben uber neuere kinetische Arbeiten.

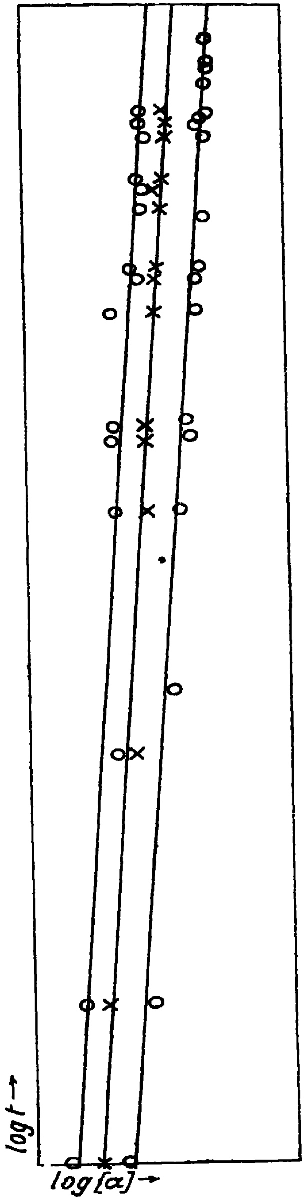


Fig. 70.

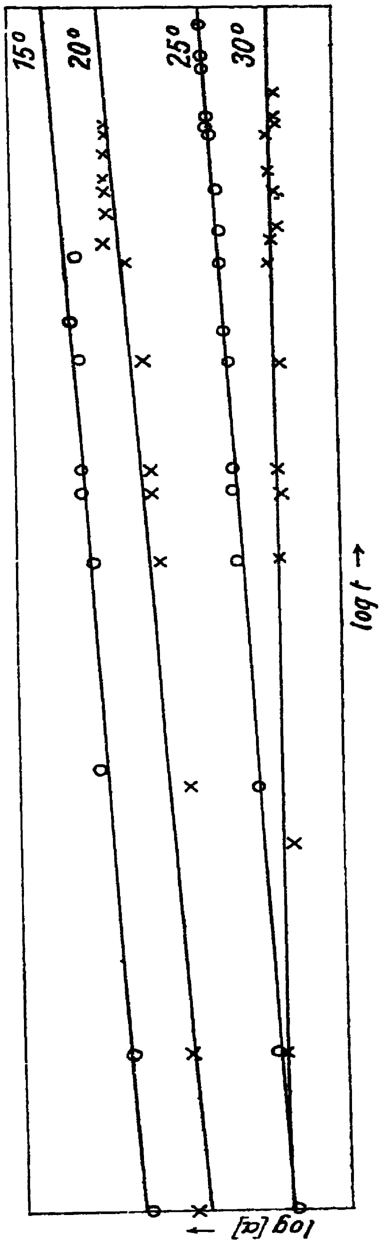


Fig 71

Die erste Stufe zur rationellen Charakterisierung der optischen Aktivität eines multirotierenden Kolloids ist die Aufstellung einer Geschwindigkeitsgleichung, d. h. einer Beziehung von der allgemeinen Form $\frac{dx}{dt} = f\ (c, t, \ldots)$, worin dx die Zu- oder Abnahme der Rotation in der Zeit dt, f irgendeine Funktion und c, t... weitere Variabeln der Drehung sind. Die rechnerische und graphische Bearbeitung der Zahlen von H. Trunkel[1]) ergibt nun zunächst das Bestehen einer Geschwindigkeitsgleichung von der (bereits integrierten) Form[2]).

$$[\alpha]_D = k \cdot c^m$$

Hierin ist c die Konzentration, k und m sind Konstanten. Man prüft das Zutreffen dieser Beziehung durch Logarithmieren der Gleichung $\log\ [\alpha]_0 = k + m\ \log c$ und Eintragen der Logarithmen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem; die Verbindung der Schnittpunkte gibt beim Zutreffen der Formel eine gerade Linie, deren Tangente den Wert der Exponenten m darstellt Fig. 70 und 71 zeigen in dieser Form das Zutreffen der aufgestellten Beziehung In Tab. 29 ist auch eine Berechnung gemäß dieser Formel vorgenommen worden; die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist bei Berücksichtigung der Versuchsfehler vorzüglich

Von Wichtigkeit erscheint nun, daß die aufgestellte Formel nicht nur für eine Konzentration und für eine Temperatur, sondern für ein ganzes Bereich dieser zwei Variablen gilt, wie aus den Tabellen hervorgeht. Bemerkenswert ist weiterhin, daß der Exponent m für alle (untersuchten) Konzentrationen und Temperaturen konstant, nämlich = 0.06 ist. Dies geht aus dem parallelen Verlauf der Geraden in Fig. 70 und 71 hervor Die Multirotation verschieden konzentrierter und warmer Gelatinesole wird also ganz allgemein dargestellt durch die Gleichung

---

[1]) Von H. Trunkel selbst ist eine Berechnung seines Materials nicht versucht worden.

[2]) Ein Versuch der Berechnung z. B gemäß der Formel $\frac{dx}{dt} = k(M - x)$ wobei M das Maximum der Drehung darstellt, ergibt stark abfallende Werte von k.

$$[\alpha]_D^t = k \cdot c^{0.06}, \tag{1}$$

wobei naturlich k seinerseits mit Temperatur und Konzentration variiert

Zur naheren Charakterisierung der Variation des k-Wertes mit Konzentration und Temperatur besteht nun die zweite Aufgabe in dem Auffinden von mathematischen Beziehungen zwischen k und c einerseits, zwischen k und t anderseits Graphische und rechnerische Versuche zeigen, daß k sowohl von der Konzentration wie auch von der Temperatur innerhalb des Versuchsgebietes linear abhangig ist. Es wachst k geradlinig mit wachsendem c, und nimmt geradlinig ab mit wachsendem t Die Abhangigkeit der Konstanten k von der Konzentration wird nun dargestellt durch die lineare Formel

$$k = 0.687\ (100c + 186); \tag{2}$$

die Funktion zwischen k und der Temperatur durch die Gleichung

$$k = 9.17\ (38 - t). \tag{3}$$

Das Zutreffen dieser Beziehungen geht aus folgender Ruckberechnung der Konstantenwerte hervor.

I Abhangigkeit der Konstante k von der Konzentration

k aus Formel (1)	145.7	158.6	182.7
k aus Formel (2)	145.0	160.7	180.0
Δ	+0.7	−2.1	+2.7

II Abhangigkeit der Konstante k von der Temperatur

k aus Formel (1) .	207.6	168.3	119.4
k aus Formel (3) .	210.9	165.1	119.2
Δ	−3.3	+3.2	+0.2

Zusammenfassend konnen wir also sagen, daß die spontane Multirotation der Gelatine in ihrer Abhangigkeit von Konzentration und Temperatur innerhalb des Bereichs der bisherigen Versuche dargestellt wird durch das System folgender Gleichungen:

$$\begin{cases} [\alpha]_D^t = k \cdot c^{0.06} \\ k = 0.687\,(100c + 186) \\ k = 9.17\,(38 - t) \end{cases}$$

Es bedarf natürlich noch weiterer Versuche, um dieses System von Gleichungen zu erweitern in bezug auf die Abhängigkeit der Drehung von der Dauer der vorhergehenden Erhitzung, der Konzentration von Zusätzen usw. Ein solches möglichst vollständiges Gleichungssystem stellt die ideale Charakteristik prinzipiell fast *jeder* Eigenschaft eines Kolloids dar, da es nämlich nur wenige Größen in kolloiden Systemen gibt, welche zeitlich nicht veränderlich sind[1]).

4. Einfluß der Konzentration. Angesichts der vermutlich großen Verbreitung der Multirotation in kolloiden Systemen hat die Angabe *einzelner* Zahlenwerte für den Einfluß von Konzentration, Temperatur usw. nur dann Sinn, wenn die zugrunde liegenden Messungen unter auch zeitlich gleichen Versuchsbedingungen gewonnen worden sind. Aus diesem Grunde sind die im folgenden wiedergegebenen Zahlen mit Vorbehalt anzusehen.

Bei der Betrachtung des Einflusses der Konzentration auf die Drehung ist zu unterscheiden zwischen seiner Wirkung auf den *absoluten* Drehungswert (den beobachteten Drehungswinkel α und auf das *spezifische Drehungsvermögen* $[\alpha]$.

Ersterer Wert, der Drehungswinkel, nimmt, soweit bekannt, auch in emulsoiden Kolloiden zu mit *steigender* Konzentration, analog dem normalen Verhalten der Molekulardispersoide. Diese Zunahme ist in manchen Fällen so erheblich (siehe im folgenden z. B. die Zahlen für β-Gela-

[1]) Anmerkungsweise sei darauf hingewiesen, daß obige Gleichung (1) bei *höheren* Temperaturen (30° und mehr) ihre Gültigkeit verlieren muß, gleichzeitig mit dem *Aufhören* der zeitlichen Variabilität der Drehung. Dies geht graphisch aus dem nicht mehr geneigten, sondern zur Abszisse parallelen Verlauf der Logarithmen-Grade für 30° in Fig. 70 und 71 hervor. Streng genommen erfordert auch das Auftreten eines Drehungsmaximums eine Formel mit 3 Konstanten (analog z. B den neueren „Adsorptionsgleichungen“), doch genügt, wie die Tabellen zeigen, bereits obige Gleichung weitgehend den Beobachtungen.

tine), daß man gut eine neue Methode zur Konzentrationsbestimmung derartiger Kolloide auf Grund dieser Variation der Drehung mit der Konzentration entwickeln könnte. Die Zunahme des absoluten Drehungswinkels findet statt sowohl bei multirotierenden als auch bei zeitlich wenig variablen Kolloiden. Beispiele finden sich in den folgenden Tabellen.

Fur das spezifische Drehungsvermogen, bei welchem definitionsgemaß (siehe S. 262) der Einfluß der Konzentration eliminiert werden soll, wird in der Tat mehrfach Konstanz bei variierender Konzentration angegeben, z. B. beim Eieralbumin (F. Hoppe-Seyler, l. c.) und bei normaler Gelatine (de Bary[1])). Letztere Angabe berucksichtigt jedoch nicht die Multirotation dieser Sole, und in der Tat haben die neueren Messungen von H. Trunkel (l. c.) einen, wenn auch nicht großen Anstieg des (nach langerer Zeit erreichten) Maximums der Drehung ergeben Dies zeigen Tab 29 und Fig. 68 Bei der kinetischen Definition des spezifischen Drehungsvermogens, wie sie im vorangehenden Abschnitt zu geben versucht wurde, wachsen die Geschwindigkeitskonstanten deutlich mit steigender Konzentration in der S. 279 angegebenen linearen Weise

Dagegen ändert sich die spezifische Drehung deutlich mit der Konzentration bei der nicht mehr multirotierenden β-Gelatine F. Framm[2]) fand folgende Abhangigkeit der

Tab. 31
Einfluß der Konzentration auf das Drehungsvermogen der β-Gelatine (nach F. Framm)

c (gr in 100 ccm)	α beob	α berechn	$[\alpha]_D^{16}$ *)
1	— 68.2	70.0'	— 113.7"
2	136 8	140 0	114 0
3	211 6	210 0	117 5
4	283 4	280.0	118.1
5	362 0	356.0	120 7

*) Die Werte für das spezif Drehungsvermögen sind entnommen aus H Landolf, l c S. 630.

[1]) de Bary, Hoppe-Seylers Mediz.-chem. Unters. 1, 71 (1866)
[2]) F. Framm, Pflügers Arch. f. Physiol. 68, 144 (1897).

Drehung von der Konzentration, wobei α der direkt abgelesene Winkel, [α] die spezifische Drehung bei Natriumlicht und 16°, c die Konzentration darstellt.

Zunachst zeigt sich die außerordentlich starke Zunahme des absoluten Drehungswinkels mit zunehmender Konzentration, die so stark ist, daß bereits bei 5 % die abgelesene Drehung funfmal so groß ist wie bei 1 %. Diese Empfindlichkeit der Zirkularpolarisation wurde durchaus ihre Verwendung zur Konzentrationsbestimmung in Leimlosungen nahelegen[1]). Sodann zeigt die Tabelle, daß die spezifische Drehung zunimmt mit steigender Konzentration. Dies ist bemerkenswert, da der bei weitem haufigere Fall die Abnahme des spezifischen Drehungsvermögens mit zunehmender Konzentration ist (siehe H. Landolt, l. c. S. 148; analog wie β-Gelatine verhalt sich hierin z. B Nikotin in Wasser). Den häufigeren, also entgegengesetzten Konzentrationseinfluß zeigt z. B. Fibrinogen aus Rinderblut (gelost in 2—3prozentiger Kochsalzlösung) nach C D Cramer (l. c).

Tab. 32

Einfluß der Konzentration auf das Drehungsvermogen von Fibrinogen (nach C. D Cramer)

I: c	I: α beob	I: α berechn	I: $[\alpha]_D$	II: c	II: α beob	II: α berechn
0 265 %	— 12′	— 11.7′	— 37 7°	0.225 %	— 12′	— 12 5′
.318	14	14 1	36 5	400	22	21 9
414	18	18 4	36.2	481	27	26 2
.426	18	19.0	35 2	.592	32	32 2

III. (alkalisch „Thrombosin")

c	α beob.	α berechn.
0 288 %	— 16′	— 15 9′
.408	22	22.3
.487	27	26 5
.590	32	32 1

[1]) Der Verfasser hat nicht ausfindig machen konnen, ob diese Methode zur Gehaltsbestimmung von Leimlösungen bereits versucht worden ist.

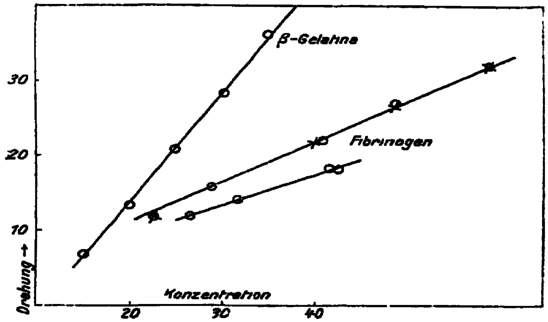
Obgleich also auch hier der absolute Wert des Drehungswinkels stark steigt mit zunehmender Konzentration, nimmt der Wert [α] gleichzeitig ab.

Wie Fig. 72 zeigt, ist die Abhängigkeit des absoluten Drehungswinkels von der Konzentration sowohl bei der β-Gelatine wie beim Fibrinogen mit vorzüglicher Annäherung linear; es gilt m. a. W. die Gleichung

$$\alpha = k \cdot c + A,$$

wobei k und A für das betreffende Kolloid spezifische Konstanten sind. Die in Tab 32 als „berechnet" angegebenen Werte sind entsprechend dieser Gleichung erhalten worden.

Fig. 72



Einfluß der Konzentration auf die optische Drehung von Eiweißsolen

Beobachtung und Rechnung stimmen ganz vorzüglich — Diese einfache Funktion läßt die Anwendung der Zirkularpolarisation zur Konzentrationsbestimmung derartiger Kolloide noch ganz besonders vorteilhaft erscheinen

5. Einfluß der Temperatur. Der Einfluß der Multirotation äußert sich nicht minder auf die Variation der Drehungswerte bei wechselnder Temperatur, so daß auch hier Einzelwerte nur bedingte Gültigkeit besitzen. Die Geschwindigkeitskonstanten der kinetisch definierten Drehung der normalen Gelatine nehmen nach S. 279 ab mit steigender Temperatur. Für die beobachteten Drehungswerte gibt de Bary (l. c.) ebenfalls eine Abnahme an. Die genaueren Unter-

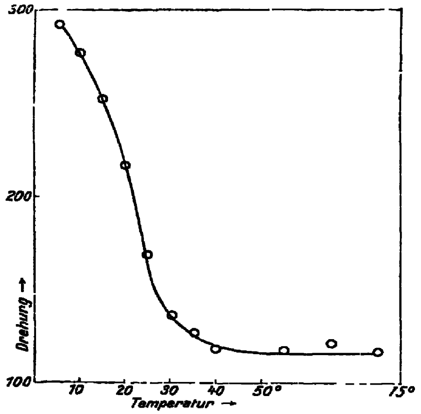
suchungen von H. Trunkel (l. c.) zeigen die in Tab. 33 und Fig. 73 wiedergegebene Abhangigkeit des Drehungsmaximums von der Temperatur.

Tab. 33
Einfluß der Temperatur auf das Drehungsmaximum der Gelatine (nach H. Trunkel).

t°	$[\alpha]_D$ max.	t°	$[\alpha]_D$ max.
5°	292°	35°	126°
10	276	40	118
15	251	55	118
20	216	65	120
25	168	75	116
30	136		

Es handelt sich um Mittelwerte für $[\alpha]_D$ max.

Fig. 73.



Einfluß der Temperatur auf das Drehungsmaximum der Gelatine (nach Versuchen von H Trunkel).

Ob die in Fig. 73 wiedergegebene komplizierte Form der Abhängigkeit den Tatsachen wirklich entspricht, oder aber auf die nicht ganz gleichmäßigen Beobachtungen zurückzu-

Tab. 34

Einfluß von Zusätzen auf das Drehungsvermögen von β-Gelatine (Glutin) nach F. Framm.

Einfluß von Säuren

c	α_D
HCl	
0 Glutin + 10 H_2O	— 190 2′
do 10 HCl von 4.52 %	179 4
do. do. 5.42	179 6
do. do 6.33	171 8
do. do 7.23	171.6
do. do. 8.13	168 8
do. do 9.04	165 8
H_2SO_4	
0 Glutin + 10 H_2O .	— 207 8
do + 10 H_2SO_4 von 5.25 %	202.8
do do 6 56	199 6
do do 7.87	197 4
do do 9.19	195 0
do do 10 50	193.0
do do 11 82	190.6
do do. 13 13	190 6

Einfluß der Sauren nicht reversibel!

Einfluß von Alkali

c	α_D
0 Glutin + 10 H_2O	— 196 0′
do + 10 KOH von 7 %	162 4
do do 14	134 0
do + 10 NaOH von 5 %	166 0
do do 10 %	150.4

Einfluß der Basen nicht reversibel!

Einfluß von Salzen

c	α_D
10 Glutin + 10 H_2O	— 203 4
do 10 NH_4NO_3 von 20 %	171.6
do. do 40	163.6
do. do 60	165.8
do. do 80	143.4
Einfluß von NH_4NO_3 reversibel!	
10 Glutin + 10 H_2O	— 181 6
do + 10 KNO_3 (20 %) .	165.2
do + 10 $NaNO_3$ (16 83)	163 4
do + 10 NH_4NO_3 (15 84)	165 2
10 Glutin + 10 H_2O . . .	— 193 6′
do. + 10 KCl (12 25 %)	182.4
do. + 10 KBr (20)	168 6
do + KJ (27.93) .	159 8
10 Glutin + 10 H_2O . .	— 195.8
do + 10 NaCl (19 5 %)	175 2
do + 10 KCl (24.83)	174 0
do. + 10 NH_4Cl (17 79)	173 0
10 Glutin + 10 H_2O .	— 177 6′
do + 10 K_2SO_4 (10 %)	176 6
do + 10 Na_2So_4 (8 16)	178 2
do do (16 32)	176 0
do + 10 $(NH_4)_2SO_2$ (7 58)	177 8
do do (15 17)	177 4

Dagegen erniedrigen deutlich ZnSo und $MgSo_4$

Einfluß von Alkoholen

c	α_D
10 Glutin + 10 H_2O .	— 197.2′
do + 4 Äthylalkohol + 6 H_2O	179.4
do + 6 „ + 4 „	166.2
do + 2 „ + 2 „	152 8
10 Glutin + 4 Methylalkohol + 6 H_2O	183 2
do + 6 do + 4 „	169 4
do. + 8 do. + 2 „	150.4

Die angewandten Alkoholkonzentrationen gaben keine makrosk. Fällung. Die in allen Versuchen verwandte Glutinlösung hatte einen Gehalt von ca. 5 %.

fuhren ist, muß eine neue umfassendere Versuchsreihe lehren. Sichergestellt erscheint die zunächst sehr steile Abnahme des Drehungsmaximums zwischen 5 und 30°, sowie das allmähliche Verschwinden des Temperatureinflusses bei Temperaturen von 50 bis 75°.

Weitere systematische Untersuchungen uber den Temperatureinfluß auf andere Kolloide scheinen ganzlich zu fehlen. Uber den Einfluß langeren Erhitzens siehe S. 269 ff sowie S. 289 ff.

6. Einfluß von Zusätzen. Bezuglich des Einflusses von Zusatzen liegen zunachst einige Versuche von F. Framm (l. c.) an β-Gelatinelösungen vor. Er fand bei Zusatz von Alkalichloriden und -nitraten, ferner speziell bei Zusatz von KJ eine Abnahme der Rotation, nicht jedoch (bei den angewandten Konzentrationen) bei Sulfaten mit Ausnahme von $MgSO_4$ und $ZnSO_4$. Desgleichen vermindern Sauren die Drehung, und zwar um so mehr, je größer ihre Konzentration und je hoher die Temperatur ist. Die Stärke dieser Saurewirkung nimmt ab in der Reihenfolge· HCl, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, H_3PO_4. Durch Neutralisation der Saure stellt sich der ursprüngliche Drehungswert nicht wieder ein. Ebenfalls vermindern Alkalien die Drehung, gleichfalls in irreversibler Weise. Von Nichtelektrolyten vermindern ebenfalls kleine Zusatze von Athyl- und Methylalkohol die Drehung Tab 34 gibt eine Auswahl dieser Versuche

Der Einfluß von Zusatzen auf die optische Aktivität der Starkesole wurde von E. Fouard (l. c.) untersucht Verdunnte Säuren haben analog wie bei der β-Gelatine nur geringe Einflusse; dies gilt für anorganische wie für organische Sauren. Dagegen setzen Basen schon in außerordentlich kleinen Konzentrationen sehr kraftig die Drehung herab. Und zwar ist in ausgesprochenster Weise nur das Hydroxylion, nicht das Radikal fur diese Herabsetzung der Drehung verantwortlich, da Basen mit gleichem OH′-Gehalt eine gleichgroße Erniedrigung hervorbringen. Dies zeigt folgende Tabelle.

Tab. 35.

Einfluß von Basen gleichen OH'-Gehalts auf die optische Drehung eines 2.64prozentigen Stärkesols nach E. Fouard.

Base	α bei 18°	
	$C_{OH} = 0\,015 \frac{Mol}{Liter}$	$C_{OH} = 0.0195 \frac{Mol}{Liter}$
KOH	24° 42'	24° 26'
LiOH.	24° 40'	24° 24'
$Ba(OH)_2$	24° 40'	24° 28
Piperidin	24° 44'	24° 26'
Diathylamin	24° 39'	24° 22
Dimethylamin	24° 42'	24° 24'
Monomethylamin	24° 40'	24° 28

Die Drehung des neutralen Sols betrug 25°20'

Interessant ist der Einfluß der Alkalikonzentration auf die Drehung (E. Fouard, l c S. 117), wie folgende Tab 36 und Fig 74 zeigen

Tab. 36.

Einfluß der Konzentration der Kalilauge auf die optische Drehung eines Starkehydrosols (nach E. Fouard).

Konz in Millimol Liter	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet
O	— 191.5°	—
104	174 1	173 4
272	163 8	166.1
552	159 0	160.8
1392	151.5	154 3
2792	148.1	149 5
6540	145 6	143 9

Es zeigt sich, daß schon außerordentlich kleine Alkalimengen einen steilen Abfall hervorrufen, und daß bei hohern Konzentrationen der Drehungswert sich einem konstanten minimalen Werte nahert. Die große Regelmaßigkeit der Kurve ladet zum Versuch einer Berechnung ein. In der Tat ergibt sich die Gultigkeit einer Funktion von der Form

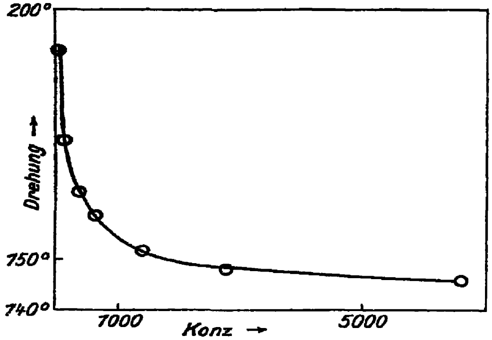
$$[\alpha]_D \cdot c^m = k,$$

wobei $m = 0.045$ und $k = 213.7$ ist. Die Angemessenheit

dieser Formel erweist die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten[1]).

Was den Einfluß der Salze anbelangt, so rufen alle untersuchten Sulfate (Kalium-, Natrium-, Silber-, Magnesium-, Mangan-, Nickel-, Zink-, Ferri- und Ferrosulfat) keine merkliche Änderung hervor. Dies Verhalten ist völlig analog dem der β-Gelatine nach F. Framm (mit Ausnahme von $MgSO_4$ und $ZnSO_4$). Umgekehrt setzen Chloride (Kalzium-, Natrium-, Kalium-, Mangan-, Eisenchlorid), Nitrate (Kalium-, Barium-, Kalziumnitrat), Karbonate (Na_1K), dreibasisches Natriumphosphat, Natriumazetat usw. die Drehung

Fig 74.



Einfluß der KOH-Konzentration auf die Drehung eines Stärkesols (nach E. Fouard)

herab, wenn auch meist nicht sehr viel. Dieser Befund steht ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Verhalten der β-Gelatine. Von organischen Stoffen setzen organische Säuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Valerian-, Oxalsäure usw.), desgleichen Formaldehyd und Glyzerin in kleinen Konzentrationen die Drehung herab, im Mittel um ca. 10 %, wah-

[1]) Die Formel gilt nicht mehr für wesentlich kleinere Konzentrationen als ca. 100 Millimol pro Liter, da z. B. bei der Konzentration 0 die Drehung unendlich groß werden würde. Das Vorhandensein eines endlichen Drehungsmaximums in neutraler Lösung verlangt für die strenge Formulierung auch für die kleinsten Konzentrationen eine Formel mit 3 Konstanten, von denen eine der Maximaldrehung bei der Alkali-Konzentration entspricht. Vergl. die analogen Verhältnisse bei der Adsorption z. B bei G. C. Schmidt, Zeitschr f. physik. Chem. 77, 641 (1911).

rend kleine Zusatze von Alkohol, Azeton, Ather, Essigäther usw. ohne Wirkung sind. Ebenfalls herabsetzend wirken Harnstoff, Azetamid, Phenol und insbesondere die Polyphenole wie Resorzin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, ferner Amine usw. Genauere Zahlenangaben fehlen bisher.

§ 17. Verhalten der optischen Drehung bei kolloiden Zustandsänderungen; Übergangserscheinungen.

1. *Änderung der optischen Aktivität solvatisierter Emulsoide bei Zustandsänderungen. Einfluß des Dispersitätsgrades.*

Schon aus den vorangehenden Abschnitten geht hervor, daß manche Variationen der optischen Drehung ein optischer Ausdruck sind fur Zustandsanderungen der betreffenden Systeme. Obgleich nun eine eingehendere Erorterung uber die Summe von Vorgangen, welche man kolloide Zustandsanderungen nennt, hier nicht erfolgen kann, so sei doch zum bessern Verstandnis des Zusammmenhanges der beschriebenen Drehungsvariationen in Kurze auf die hier in Betracht kommenden Beziehungen verwiesen

Sehr deutliche Zusammenhange zwischen Zustandsanderungen und Variationen der optischen Drehung ergeben sich aus der Multirotation der Gelatine Bekanntlich (siehe z. B. Grundr 3 Aufl S 191) entspricht die mehrfach erorterte spontane Zunahme der innern Reibung verdunnter oder aber stark erhitzter β-Gelatinelosungen den Gelatinierungsvorgangen konzentrierterer Gelatinsole H Trunkel (l. c) hebt nun schon den Zusammenhang zwischen Gelatinierung, Viskositat und optischer Drehung hervor, und in der Tat kann die Drehungsanderung als der optische Ausdruck jener Gruppe von Veranderungen in der allgemeinen Struktur emulsoider Systeme aufgefaßt werden, die wir zusammenfassend als Gelatinierung bezeichnen Ein wichtiger Faktor dieser Vorgange ist unzweifelhaft eine Verringerung des Dispersitatsgrades. Man kann also schließen, daß in Gelatinesolen eine Verringerung des Dispersitatsgrades eine Erhohung der optischen Drehung zur Folge hat. Dieser Schluß wurde schon von H. Trunkel gezogen Bezüglich

der Gultigkeit desselben fur *andere* Sole vergleiche indessen das folgende. — Auch der Einfluß von *Zusatzen* (nach F. *Framm*, vgl. Tab. 34) geht wenigstens teilweise parallel mit den Wirkungen auf die Viskosität von Gelatinelösungen. Zum Beispiel sei auf die stark erniedrigende Wirkung des KJ, sowohl auf die optische Aktivitat als auch auf die innere Reibung[1]) verwiesen.

In ausgesprochenster Weise finden wir weitere Verknüpfungen zwischen Drehungsvariationen und Zustandsänderungen bei den *Stärkehydrosolen* nach E. *Fouard*. Wie schon gelegentlich der Besprechung der Trubungsphänomene erortert, gelatinieren auch Starkehydrosole spontan, d. h. sie vergrößern in höhern Konzentrationen ihre Viskosität, bis sie den Zustand einer Gallerte erreichen, bei sehr kleinen Konzentrationen lassen sie einen gallert- bis flocken- und staubförmigen Niederschlag ausfallen. Wahrend nun aus den Untersuchungen E. *Fouards* nicht viel über die Variationen der Drehung wahrend dieses zeitlichen Vorganges selbst hervorgeht, zeigen sie einen ganz ausgesprochenen Zusammenhang zwischen der Wirkung von *Zusätzen* einerseits auf die Schnelligkeit und den Umfang der Gelatinierung, andrerseits auf die optische Drehung. E. *Fouard* findet ganz allgemein, daß alle Stoffe, welche die Gelatinierung *fordern*, die optische Drehung praktisch *unverandert lassen*, wahrend umgekehrt alle Stoffe, welche diese Zustandsanderung *hemmen* oder gar in ihr Gegenteil umwandeln, d. h. *losend wirken*, die optische Drehung *herabsetzen*. In der Tat gilt dieser Zusammenhang fur Sauren, Basen, Salze und organische Zusatze anscheinend ausnahmslos.

Diese Versuche an Starkesolen stehen insofern in Ubereinstimmung mit den an β-Gelatinesolen gewonnenen, als z B ausgesprochen *losend* oder gelatinierungshemmend wirkende Salze wie etwa Nitrate in beiden Fallen die optische Drehung herabsetzen Die losende Wirkung ist aber in mancher Hinsicht als ein rückläufiger Vorgang einer Gelatinierung zu betrachten, und insofern stimmt auch der Sinn der Drehungsanderung

[1]) Bekanntlich „löst“ sich ein Stuck Gelatine in konzentrierter KI-Lösung schon bei Zimmertemperatur bis zu einer leichtbeweglichen, in der Kälte nicht mehr erstarrenden Flussigkeit auf.

mit dem überein, was man auf Grund der Beziehung zwischen Gelatinierung ohne Zusatz und Multirotation erwarten kann. Weiterhin verhalten sich β-Gelatine- und Stärkesole gleich in bezug auf die Wirkung von Sulfaten, die in beiden Fallen keinen merklichen Einfluß auf die Drehung haben (ausgenommen $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ bei β-Gelatine). Schwieriger ist der Einfluß von Säuren und Basen auf die optische Drehung von Gelatine- und Stärkesolen mit den Zustandsänderungen dieser Systeme in Zusammenhang zu bringen. In bezug auf die optische Drehung verhalten sich beide Systeme sehr ahnlich: in beiden Fallen setzt Alkali die Drehung stark herunter, während die Wirkung der Säure auf β-Gelatine nur schwach (vgl. Tab. 34), auf Starkesole nach E. Fouard uberhaupt nicht feststellbar ist (es fehlen bei E. Fouard nähere Zahlenangaben) Auf der andern Seite ist jedoch der Einfluß von Saure und Alkali auf die Gelatinierung resp. innere Reibung der Gelatine in komplizierter Weise abhangig von der Konzentration des H'- und OH'-Ions (siehe Grundr. 3. Aufl. S. 204 ff.), wahrend quantitative Viskositatsmessungen uber den Einfluß dieser (und anderer) Stoffe auf die Viskositat von Starkesolen bisher uberhaupt noch nicht vorliegen*).

Der Einfluß von Säuren und Basen auf den Zustand kolloider Systeme von der Art der Gelatine und Starke ist nun zweifellos ein zum Teil chemischer, insofern als z B. infolge hydrolytischer Spaltung primar die chemische Beschaffenheit der dispersen Phase und dann erst sekundar die dispersoidchemischen Eigenschaften des Systems geandert werden[1]) Verwandt mit diesen komplexen chemisch-physika-

*) Zus b d. Korr Auch in einer soeben erschienenen Arbeit von M Samec (Koll Beitr 5, 193, 1913) wird der Schluß gezogen, daß der bei „kunstlichem" Altern durch Erhitzen bewirkte Drehungsanstieg von Starkesolen fur eine Vergroßerung der Teilchen spricht Vgl auch die fruheren Arbeiten dieses Autors· ibidem 3, 123, 1911, 4, 132, 1912.

[1]) Es sei hier weiterhin auf die hochst interessanten Variationen der optischen Drehung der Zellulose unter dem Einfluß z. B von H_2SO_4 wechselnder Konzentration verwiesen (König und Schubert, Osterr. Monatsh. f. Chem. 6, 709, 1885, vgl. C. G Schwalbe, Chem. d. Zellulose, Berlin 1911, S. 263ff). Hier wechselt u. a die Drehung bei steigender H_2SO_4-Konzentration ihr Vorzeichen, insofern als aus

lischen Zustandsänderungen ist jedenfalls auch die Bildung von β-Gelatine und gewisser Formen sog. „löslicher" Stärke durch andauerndes Erhitzen (siehe Grundr. 3. Aufl S. 197)[1]) Es handelt sich in letzteren Fallen stets, chemisch gesprochen: um eine „Molekulverkleinerung", dispersoidchemisch ausgedrückt: zunächst um eine Dispersitätserhöhung, die naturlich von weiteren Veranderungen, speziell von Wasserabgabe oder -aufnahme begleitet sein kann. Wesentlich ist dabei für Stärkesole die weitgehende Reversibilitat dieser Thermolyse, wie sie speziell von E. Fouard (l. c.) festgestellt worden ist. — In diesen Fallen wurde also ebenfalls einer Erhöhung des Dispersitätsgrades eine Abnahme der optischen Drehung entsprechen.

In neuerer Zeit sind nun speziell für die Eiweißsole von Wo. Pauli und seinen Schülern[2]) einige größer angelegte Untersuchungsreihen begonnen worden, welche die Variationen der optischen Drehung verknüpfen, insbesondere mit den Änderungen der elektrischen Ladung des Eiweiß, wie eine solche durch den Zusatz und die Bindung von Elektrolyten entsteht resp verandert wird. Wie bekannt und mehrfach im vorliegenden Buche erwähnt (siehe u. a. a Grundr. 3. Aufl. S. 214), ist nach den Versuchen Wo Paulis gerade dieser Faktor von großem Einfluß auf die kolloiden Zustandsanderungen des Eiweiß, wie sich u a aus dem engen Zusammenhang der Große dieser Ladung resp. des Anteils an ionisiertem Eiweiß mit Viskositat, Alkoholfällbarkeit usw. ergab. In der Tat zeigten sich auch weitgehende Parallelen zwischen der Ionisationsgroße und der optischen Drehung: ganz allgemein erwies sich, daß das

---

einem negativ drehenden „Ester" bei höheren Konzentrationen ein stark positiv drehender wird Auch dies Verhalten findet ein Analogon in den negativen und positiven Variationen der Viskositat z B. der Gelatine bei Saurezusatz (siehe Grundriß, 3. Aufl S. 209).*)

[1]) Der Abschnitt auf S. 197 gehört hinter die Tabelle 20 auf S. 199 (Umbruchfehler!).

[2]) Wo. Pauli, Koll-Ztschr. 7, 241 (1910).

*) Zusatz b. d Korr Eine noch interessantere Parallele hierzu bietet die Doppelbrechung der Nitrozellulose, die nach den Untersuchungen von H. Ambronn (Koll.-Zeitschr 13, Heft 5, 1913) bei stetiger Zunahme ihres N-Gehaltes ebenfalls ihren Charakter (positiv ⇆ negativ) wechselt. Siehe auch Kap. 6.

ionisierte Eiweiß stärker die Polarisationsebene dreht als das elektrisch neutrale, ebenso wie die Viskosität des Wassers stärker durch ionisiertes als durch neutrales Eiweiß erhöht wird. Darauf, daß parallel mit der Ionisierung auch eine Zunahme der Solvatisierung der dispersen Phase erfolgt, ist schon mehrfach hingewiesen worden.

Der Einfluß von Zusätzen äußert sich nun darin, daß alle Zusätze, die z. B. die innere Reibung des ionisierten Eiweiß verringern, auch die optische Drehung herabsetzen und umgekehrt. Diese Tatsache entspricht der bekannten Regel, daß die Ionisation einer dispersen Phase meist zurückgedrängt wird durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Elektrolyte. Eine ausführliche Darstellung der Paulischen Versuchsergebnisse steht noch aus.

Für die Demonstration nun des ganz besonders interessanten und wichtigen Einflusses des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung solvatisierter Emulsoide, der sich nach den bisherigen, aus qualitativen Daten gezogenen Schlüssen in einer Abnahme der Drehung bei steigender Zerteilung dartat, ist nun von E. Fouard (l. c.) ein außerordentlich wichtiger Versuch ausgeführt worden. E. Fouard zerlegte durch eine Reihe verschieden dichter Kollodiummembranen eine Stärkelösung in eine Serie von Solen variierenden Dispersitätsgrades. Diese durch fraktionierte Filtration erhaltenen Sole zeigen nun folgende Drehungswerte:

Fraktion	I	II	III	IV	V
Spez. Drehung	183,15°	184°	189°	191,28°	191,50°

abnehmender Dispersitätsgrad. →

Es zeigte sich also mit voller Deutlichkeit, daß „es die größten Aggregate sind, welche das größte Drehungsvermögen besitzen“. Nicht vergessen sei, daran zu erinnern, daß auch bei Suspensionen von Natriumchlorat nach den Ausführungen auf S. 263 auf eine Abnahme der Drehung mit steigendem Dispersitätsgrade teils experimentell, teils theoretisch geschlossen wurde.

Von großer Wichtigkeit ist nun eine Versuchsreihe an Eiweißsolen, welche anscheinend das gegenteilige Resultat, eine Zunahme der Drehung mit steigendem Dispersitäts-

grade, aufweist. Von St. Bondzynski und L. Zoja[1]) ist die optische Drehung von Hühnereiweiß (Albumin)-solen gemessen worden, aus dem durch fraktionierte Koagulation mit Ammonsulfat einzelne Anteile aus dem nativen Sol getrennt worden waren. Diese Autoren fanden folgende Drehungswerte

Restfraktion 1, löslich in verdünntem	$(NH_4)_2SO_4$,	c = 6 48%,	$[\alpha]_D$	= —25 13°
„ 2, „ „ halbgesättigt	„	, c = 8.59 „ ,	„	= —34.30°
„ 3, „ „ conc.	„	, c = 3 75 „ ,	„	= —42.90°

Da im allgemeinen die gröber dispersen (und weniger hydratisierten) Teile eines polydispersen Systems zuerst, d. h. bei kleineren Salzkonzentrationen ausfallen[2]), so wurde dieser Versuch den Schluß nahelegen, daß die optische Drehung um so größer ist, je hoher dispers das Eiweiß ist[2]). Indessen erscheint bei näherer Betrachtung diese Schlußfolgerung keineswegs vollkommen bindend. Zunachst ist zu beachten, daß Eiweißsole mit großer Wahrscheinlichkeit analog den Befunden von E. Fouard an Stärkesolen ebenfalls polydisperse Systeme sind, wobei sich indessen die Verschiedenheit der individuellen Teilchen nicht nur auf die Große, sondern auch auf den Hydratationsgrad erstrecken wird. Man kann sich sogar Teilchengroße und Hydratationsgrad funktionell miteinander verknupft denken, insofern als ein kleineres Massenteilchen von Eiweiß starker hydratisiert sein wird als ein großeres oder ein Aggregat von Teilchen, wobei nicht zu vergessen ist, daß in derartigen Systemen in der Regel kein Gleichgewicht herrscht Auf der andern Seite ist zu berucksichtigen, daß der Zusatz eines Neutralsalzes zu einem hydratisierten Emulsoid mindestens zweierlei resp. dreierlei physikalische Wirkungen hat: Zunächst werden die Teilchen dehydratisiert Hierdurch werden sie

---

[1]) St. Bondzynski und L Zoja, Z f physiol Chem 19, 11 (1894).

[2]) Dieser Schluß ist auf Grund des vorhandenen unvollkommenen Materials und allgemeiner Erganzungen bereits von Wo. Ostwald 1909 (Grundr. 1. Aufl. S. 274, 456ff.) gezogen, in quantitativer Weise neuerdings von S. Odén (Koll.-Zeitschr. 10, 119, 1912) an Schwefelsolen verifiziert worden.

verkleinert, wie auf mehrfache Weise gezeigt werden kann[1]). Endlich aber wirkt das Neutralsalz gleichzeitig mit der Dehydratation, aber jedenfalls stärker in fortgeschritteneren Entwässerungsstadien aggregierend auf die disperse Phase, ein Vorgang, der schließlich zur makroskopischen Koagulation führt. Innerhalb dieses Wechselspiels verschiedener Wirkungen kann man sich nun folgende Serie von Endresultaten bei der fraktionierten Koagulation vorstellen: Ausgeschieden werden bei den ersten Salzzusätzen jedenfalls zuerst die gröbsten und insbesondere die am wenigsten hydratisierten Teilchen In Lösung bleiben die höher dispersen und speziell die stärker wasserhaltigen Anteile des Systems. Ferner tritt in der Lösung eine allgemeine Erhöhung des Dispersitätsgrades infolge der Verkleinerung der Teilchen durch Wasserentziehung, gleichzeitig aber umgekehrt eine Verringerung des Dispersitätsgrades durch Aggregation ein. Es handelt sich nun darum, welcher von diesen beiden antagonistischen Effekten die Dehydratation der einzelnen Teilchen und ihre Aggregation, überwiegt Auf Grund der Befunde an Stärkesolen wurde sich der Schluß ergeben, daß in den konzentrierteren Ammonsulfatlösungen der zweite Effekt, die Aggregation, der vorherrschende ist, so daß man in den konzentrierteren Salzlösungen ein grober disperses Eiweiß anzunehmen hat als in den verdünnten Salzlösungen. Es ist aber dabei zu beachten, daß diese Dispersitätsdifferenzen nicht primär in dem Eiweißsol vorhanden sind, sondern erst sekundär durch die gleichzeitig eintretenden antagonistischen Wirkungen des Neutralsalzes auf den Dispersitätsgrad hervorgerufen werden Es handelt sich also nicht um einen Widerspruch zu der erwähnten Koagulation-Dispersitätsgrad-Regel, da diese sich ja auf primäre Dispersitätsunterschiede bezieht Es ist aber möglich, daß die geschilderte Komplikation der Verhältnisse bei dehydratisierten Kolloiden infolge der Doppelwirkung des Koagulators einige scheinbare Ausnahmen von dieser Regel zu erklären vermag[2]). — Ob die

[1]) Z B durch Vermehrung der Diffusionsgeschwindigkeit, Erhöhung resp Ermöglichung der Kristallisierbarkeit, Farbänderung im Sinne einer Dispersitätserhöhung (Kongorot) usw

[2]) Siehe z B die von Emil Fischer und E Abderhalden (Sitzungsber d. pr Akad d. Wissensch Berlin 30, 1907, auch Ber d. d chem. Ges. 40, 3714 (1907) erwähnten Fälle

hier gemachte Annahme, nach der in konzentrierten Ammonsulfatlosungen großere Eiweißaggregate im Solzustande enthalten sind als in verdunnteren Salzlosungen, richtig ist, konnte z. B durch ultramikroskopische Untersuchungen oder durch Trubungsmessungen festgestellt werden. Im positiven Falle wurde sich also das Verhalten der Eiweißlosungen der Regel unterordnen, gemaß der in kolloiden Systemen die optische Drehung vielfach zunimmt mit abnehmendem Dispersitätsgrade.

Indessen muß auf der andern Seite betont werden, daß kein Grund ausfindig zu machen ist, warum mit steigendem Dispersitätsgrade die Drehung *bei allen Stoffen* abnehmen muß. Im Sinne der Kontinuitatsvorstellungen, welche dem vorliegenden Buche zugrunde liegen, hangt die Frage nach dem Einfluß des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung offenbar in erster Linie davon ab, ob ein gegebener Stoff in *molekulardisperser* Zerteilung stärker oder schwächer dreht als in nichtdispersem Zustande. Nun gibt es aber bekanntlich sowohl Stoffe, die nur in ungelostem z. B. kristallisiertem Zustande drehen, nicht jedoch molekulardispers (Natriumchlorat), als auch solche, die umgekehrt nur als Molekulardispersoide, nicht jedoch im grob oder gar nicht dispersem Zustande drehen. Dies ist der haufigere Fall; die Zuckerarten gehoren z. B. hierher. Die Lehre von der Kontinuitat der Eigenschaften kolloid- und molekulardisperser Phasen wurde es nun erfordern, daß in einer Serie von „Zuckersolen“ mit steigendem Dispersitatsgrad auch die optische Drehung immer *starker* wird, statt wie bei Gelatine und Starke abzunehmen. (Wegen Hinweisen auf die Richtigkeit dieser Anschauung vgl Abschnitt 3) Auch der *Sinn* der Drehung konnte sich sogar mit variierendem Dispersitatsgrad andern, wie das entgegengesetzte Drehungsvermogen z. B. des Rubidiumtartrats[1]) als Kristall und in molekulardisperser Losung zeigt. (Es waren dies Falle, bei denen die Auffindung geeigneter kolloider Darstellungsmethoden von besonderem Interesse ware.) Auf Grund dieser Erorterungen kann also die von *St. Bondzynski* und *L. Zoja* beobachtete Zunahme des Dispersitätsgrades sehr wohl auf diesem Faktor und

---

[1]) Siehe z. B. H *Landolt*, l. c. S 15.

nicht auf der antagonistischen Wirkung der Hydratation beruhen, dann nämlich, wenn die optische Drehung grobdisperser Eiweißteilchen, insbesondere also der Eiweißkristalle großer ist als die Drehung der Eiweißsole. Übrigens liegen Angaben vor, nach welchen bei der fraktionierten Ausfallung mit Ammonsulfat 3—4 Arten von Albuminkristallen erhalten werden konnen[1]). Auch dieser Umstand könnte naturlich obige Versuche erklären. Allerdings scheinen bisher Bestimmungen über Auftreten und Größe der Zirkularpolarisation in Eiweißkristallen uberhaupt noch nicht unternommen worden zu sein[2]).

2. Verhalten des Tannins. Bei der vom Verfasser immer wieder hervorgehobenen großen Bedeutung der Ubergangserscheinungen zwischen den einzelnen Klassen disperser Systeme für ihre allgemeine Erkenntnis erscheint auch die Untersuchung derartiger Systeme in bezug auf ihre optische Aktivitat von be-

Tab 37.
Einfluß der Konzentration auf das optische Drehungsvermogen von Tannin (Schering) in Wasser (nach Wo Ostwald und E Navassart)

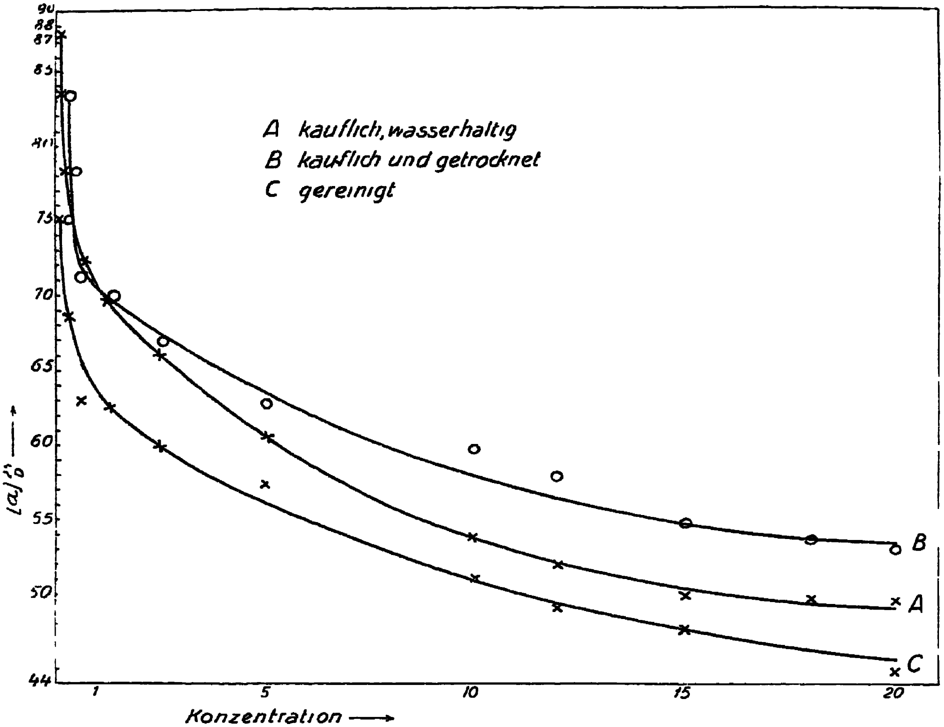
B. Käuflich, wasserhaltig		B. Kauflich, getrocknet bei 100° uber H_2SO_4		C. Gereinigt nach E Fischer	
Konz	$[\alpha]_D^{25}$	Konz	$[\alpha]_D^{25}$	Konz	$[\alpha]_D^{25}$
0 08 %	87 50°	0.08	83.33	0.08	75 00
0 313	75 20	0.313	78.52	0.313	68 73
0 625	72 65	0 625	71.06	0 625	63.08
1 25	69 32	1 25	69 72	1.25	62 32
2 5	66 01	2 5	67 00	2 5	59 46
5 0	60 55	5 0	62 81	5.0	56 92
10 0	53.71	10.0	59.67	10 0	51 01
12.0	51.68	12 0	57 85	12 0	49 04
15 0	49.91	15.0	54.77	15.0	47 75
18 0	49 54	18 0	53.95	20.0	44.72
20 0	49 35	20.0	52.82		

[1]) Siehe z B P Rona in Handb d. Biochem 1, 252 (190

[2]) In der ihm zur Verfugung stehenden Literatur (siehe ihre Zusammenfassung bei F N. Schulz, Die Kristallisation von Eiweißstoffen. Jena 1901) hat der Verfasser uber optische Drehung in Eiweißkristallen nichts finden können.

sonderem Interesse. Zu Stoffen, die ohne besondere Kunstgriffe sich z. B. in Wasser zu Ubergangssystemen zwischen kolloiden und molekularen Dispersoiden losen, gehort bekanntlich das rechtsdrehende Tannin, das von dem bezeichneten Gesichtspunkte auf Veranlassung und unter Leitung des Verfassers von E. Navassart[1]) untersucht wurde Von den er-

Fig 75.



Optische Drehung von Tannin (Schering) in Wasser.

haltenen Resultaten seien folgende als besonders interessant in Kurze wiedergegeben

Die spezifische Drehung zunachst des waßrigen Tannins ist in sehr bemerkenswerter Weise abhangig von der Konzentration des Tannins, und zwar nimmt, wie Tabelle 37 und Fig. 75 zeigen, die spezifische Drehung sehr erheblich ab mit steigender Konzentration, während der absolute Drehungs-

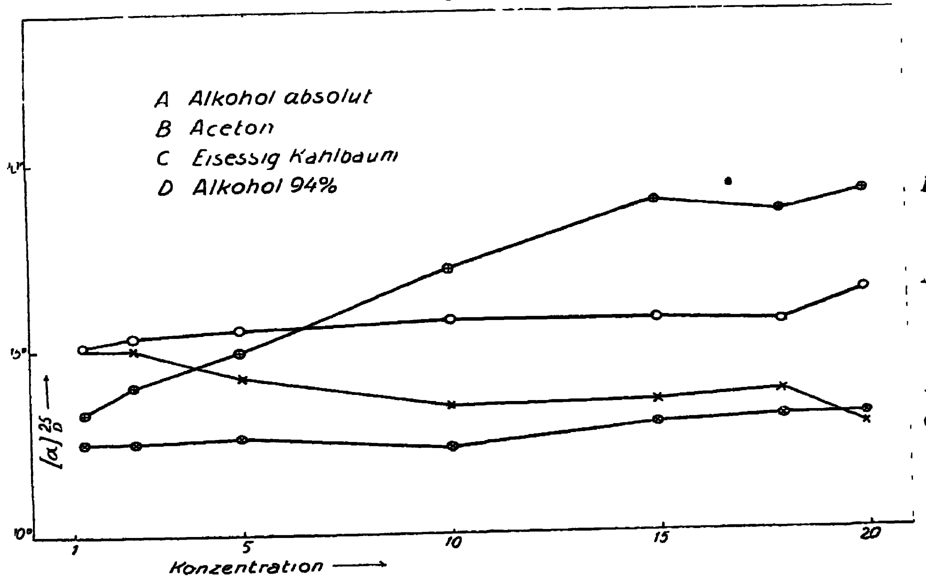
[1]) Navassart, Koll.-Zeitschr 12, 97 (1913), Koll Beih 5, 299 (1914).

Tab. 38.
Optische Drehung von Tannin (Schering) in organischen Losungsmitteln nach Wo. Ostwald und E. Navassart.

Konz.	Alkohol, ca 94°/₀ Dichte bei 25° 0.8083 $[\alpha]_D^{25}$	Alkohol absol. $d_{25} = 0\ 7879$ $[\alpha]_D^{25}$	Azeton $d_{25} = 0.7921$ $[\alpha]_D^{25}$	Eisessig, kaufl. $d_{25} = 1.0497$ $[\alpha]_D^{25}$	Eisessig (Kahlbaum, frei von Homologen) $[\alpha]_D^{25}$
1 25	13 31°	15.18	15.12	14 44	12.53
2.5	14.03	15.41	15 07	12 51	12 51
5	14.95	15 47	14 26	12 21	12.60
10	17 10	15 81	13 38	10 83	12 34
15	18.86	15.71	13.46	9 67	12.95
18	18 56 (?)	15.64	13 77	9 71	13.06
20	19.05	16.37	12.88	9 59	13 15

winkel naturlich zunimmt Es ist insbesondere die Große dieser Abnahme, für die der semikolloide Charakter des waßrigen Tannins heranzuziehen ist, und der einstweilen keine Parallele bei molekulardispersen Systemen zur Seite gestellt werden kann Tannin verhalt sich also ähnlich wie Fibrinogen, umgekehrt

Fig. 76.



Optische Drehung von Tannin (Schering) in organischen Losungsmitteln.

aber wie β-Gelatine Sehr bemerkenswert erscheint nun das Verhalten des Tannins in organischen Losungsmitteln, wie dies durch Tab. 38 und Fig. 76 dargestellt wird. In diesen Solventien zeigt Tannin zunachst ein wesentlich geringeres Drehungsvermogen, gleichzeitig aber verschwindet der Konzentrationseinfluß weitgehend: die Drehung ist bei den reinen Lösungsmitteln praktisch konstant resp. unabhangig von der Konzentration.

Nun ist bekanntlich Tannin in organischen Losungsmitteln molekular resp jedenfalls hoher dispers gelost als in Wasser, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen usw. hervorgeht[1]). Vergleicht man die Drehungswerte mit solchen „Molekulargewichten", so erhält man die folgenden Zahlen[2]):

Dispersionsmittel	Spezif. Drehung	Molekulargewicht
Wasser	49 35—87.50°	? sehr groß (z. B. je nach Reinigung 714—2383, B. Held)
Alkohol	13.31—19.05	nicht bestimmt
Azeton	12 88—15.12	774—852
Eisessig (kaufl)	9.59—14.44	441—705

Es ergibt sich also die interessante Parallele, so weit die bisherigen Bestimmungen reichen, daß das spezifische Drehungsvermogen des Tannins um so großer gefunden wird, je hoher sein Molekulargewicht ist Dieses Resultat stimmt offenbar ausgezeichnet zu dem obigen Befund, gemäß dem z. B. in Starkesolen das optische Drehungsvermogen zunimmt mit abnehmendem Dispersitatsgrade

Der Einfluß der Temperatur auf das optische Drehungsvermogen des wasserigen Tannins ist minimal, zum mindesten bei Temperaturen über 10 Grad So ergibt sich für eine 10 % Tanninlösung bei 10 Grad ein abgelesener Winkel von durchschnittlich 10° 50′, bei 50° ein solcher von ca 11° 40′.

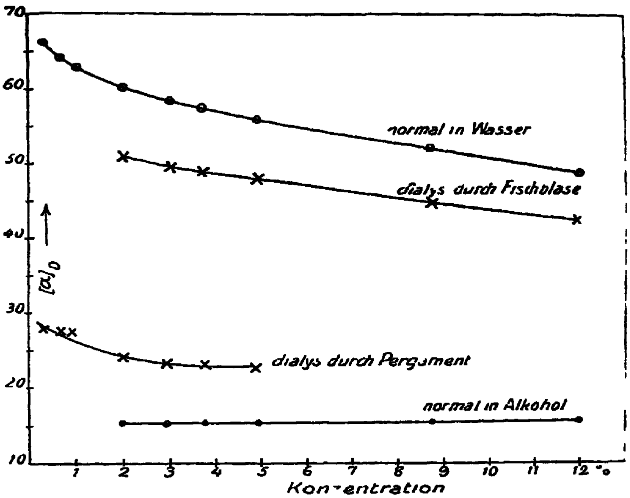
---

1) Unter Verwendung von praktisch absolut wasserfreien Materialien, wie sie bisher noch nie verwandt worden sind, erhalten E. Paternò u. G Salimei (Koll-Zeitschr. 13, 81, 1913) wieder Werte fur das Molekulargewicht des Tannins, die für einen kolloiden Zustand auch z. B in absoluter Essigsaure sprechen.

2) Siehe E. Paternò, Zeitschr. f. physik. Chem 4, 457 (1889); B. Held, Beitr. z. physik.-chem Prüfung von Drogen. Diss. Leipzig 1908.

Bemerkenswert ist nun weiterhin das Verhalten der optischen Drehung bei der Dialyse des Tannins. Wie bereits Th. Graham, P. Walden usw. bekannt war, vermag ein nicht unbeträchtlicher Teil des Tannins durch Pergament, Fischblase usw. in wässeriger Lösung hindurchzudialysieren. Es konnte gezeigt werden, daß bei häufigem Wasserwechsel und genügend langer Versuchsdauer praktisch alles Tannin durch die Dialysatormembran hindurchgetrieben werden kann. (Über die hier auftretenden hydrolytischen Spaltungen und die Be-

Fig 77.



Einfluß des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung von Tannin nach Wo. Ostwald und E. Navassart.

rücksichtigung dieser Fehlerquellen für die nachstehend wiedergegebenen Resultate siehe die Originalarbeit.) Die polarimetrische Untersuchung dieses dialysierenden Tannins ergab nun die folgenden zwei wichtigen Punkte. Das dialysierende Tannin dreht wesentlich schwächer als das noch nicht durch die Membran gewanderte, gleichzeitig nimmt auch die Konzentrationsvariabilität erheblich ab. Dies zeigen Fig. 77 und Tab 39, zum Vergleich sind die entsprechenden Zahlen für das ursprüngliche Tannin und für Tannin in Alkohol eingetragen worden.

Es zeigt sich also, daß das wässerige Tannin, dessen Dispersitätsgrad durch die Dialyse (speziell bei Verwendung

Tab. 39.

Vergleich der optischen Drehung von normalem, dialysiertem und molekulardispersem Tannin (nach Versuchen von Wo. Ostwald und E. Navassart).

Konzentration	Normales Tannin in Wasser $[\alpha]_D$	Dialysiert durch Fischblase $[\alpha]_D$	Dialysiert durch Pergament $[\alpha]_D$	Tannin in Alkohol $[\alpha]_D$
0.35%	66.30	—	28.54	—
0.70	64.00	—	27.80	—
0.89	63.15	—	27.45	—
1.98	60.50	51.00	24 08	15 30
2 97	58 90	49 85	23.45	15.40
3 74	57.75	49.15	23.20	15 45
4.90	56.00	48 10	22.83	15.50
8.70	51.80	44 49	—	15.70
11.87	49.00	42 94	—	15.80

Die Zahlen sind teilweise aus den entsprechenden Einzelkurven interpoliert worden, um einen genaueren Vergleich bei der gleichen Konzentration zu gestatten

von etwas Uberdruck) unzweifelhaft erhoht worden ist, sich in seinem polarimetrischen Verhalten in jeder Beziehung dem Charakter des molekulardispersen Tannins in organischen Losungsmitteln nahert Dies Verhalten erscheint als ein demonstrativer Hinweis auf die Wirksamkeit des Dispersitatsgrades bei der optischen Drehung des Tannins.

Es wurde nun versucht, umgekehrt das dyalisierte hochdisperse Tannin wieder ruckgangig zu kondensieren zu einem grober dispersen System von den optischen Eigenschaften der ursprunglichen Losung. Es gelang dies merkwürdigerweise nicht (oder nur in geringem Maße) durch Zusatz von Neutralsalzen, vielleicht wegen der erörterten dehydratisierenden und damit dem Drehungsvermogen entgegenwirkenden Rolle solcher Zusätze. Wohl aber gelang es, der Drehung des hochdispersen dialysierten Tannin wieder einen erheblich höheren, dem fruheren spezifischen Drehungswert sich nähernden Wert zu erteilen einfach dadurch, daß man die dialysierte Tanninlösung auf dem Wasserbade eindampfte. Löste man den getrockneten Rückstand wieder auf, so erhielt man eine Lösung mit

nur wenig geringerem spezifischem Drehungsvermogen als fur die Ausgangslosung festgestellt worden war. (Für die vorhandenen Differenzen sind in erster Linie die während der Dialyse und beim Eindampfen hydrolytisch abgespaltenen Mengen der inaktiven Gallussäure verantwortlich zu machen; näheres siehe die zit. Abhandlung) Folgende Zahlen mögen dieses wichtige Resulat belegen:

Tab. 40.

Anderung der optischen Drehung des hochdispersen Tannins durch Kondensation.

Konzentration	Unbehandeltes Tannin $[\alpha]_D$	Dialysierendes Tannin $[\alpha]_D$	Eingedampftes dialys. Tannin $[\alpha]_D$
0.337 %	65 70	29 20	59 90
0.675	64 00	28 00	51.85
1 31	62.20	26.25	50 37
2 71	59.25	24 20	49.70

Es sei noch bemerkt, daß das hochdisperse dialysierte Tannin spontan eine, wenn auch geringfugige Zunahme der Drehung zeigt im Gegensatz zu dem bemerkenswert konstanten Drehungsvermogen des unbehandelten Tannins. Auch diese Erscheinung wird verstandlich bei der sehr plausiblen Annahme einer spontanen Kondensation des hochdispersen Tannins, entsprechend den wohlbekannten Alterserscheinungen bei andern Kolloiden Bezuglich weiterer Hinweise auf diese Einflusse von Kondensations- resp Dispersitatsgrad auf die optische Drehung, wie sie sich z. B beim Vergleich der Drehung von partiell koagulierten Tanninlosungen usw. ergeben, vergleiche die zit Originalarbeit —

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß ahnliche Verhaltnisse wie beim Tannin vermutlich auch bei der Starke und speziell ihren hoher dispersen Abbauprodukten, den verschiedenen Dextrinen, bestehen werden. Bereits aus den alteren umfangreichen Untersuchungen von H T. Brown und seinen Mitarbeitern[1]) lassen sich Beziehungen zwischen Disper-

[1]) H. T. Brown, Journ. Chem. Soc. 1889—1897; z. T. auch ubersetzt in den entsprechenden Jahrgängen von Liebigs Annalen.

sitätsgrad und optischer Drehung an diesen besonders interessanten Übergangssystemen erkennen, und eine erneute, von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus unternommene Untersuchung der optischen Aktivität der Dextrine wäre von größtem Interesse.

3. *Übergangserscheinungen bei Molekulardispersoiden.*

Die Ausführungen der vorhergehenden Abschnitte legen die Vermutung nahe, daß das Studium der optischen Drehung an Dispersoiden variierenden Dispersitätsgrades vielleicht besonders geeignet sein wird, die Kontinuität der Eigenschaften grob-, kolloid- und molekulardisperser Systeme zu demonstrieren. Insbesondere die Mannigfaltigkeit der möglichen Übergänge (Abnahme, Zunahme und Zeichenwechsel der Polarisation bei steigendem Dispersitätsgrade) fordert lebhaft zu einer solchen Untersuchung auf. Schon jetzt lassen sich aus dem Verhalten der (innerhalb des molekularen Gebietes) grobstdispersen Systeme, nämlich der konzentrierten Lösungen, interessante Schlüsse auf die Richtigkeit der Kontinuitätsvorstellungen ziehen. Es ist z. B. bekannt, daß das spezifische Drehungsvermögen in sehr konzentrierten Rohrzuckerlösungen deutlich abnimmt mit steigender Konzentration. Dies wird bekanntlich gedeutet durch die Annahme von Molekülaggregaten, und die Beobachtungen über das Auftreten des Tyndallkegels weisen mit Nachdruck auf die Richtigkeit dieser Vorstellung hin. Da nun Zuckerkristalle selbst gar nicht optisch aktiv sind, so kann diese Abnahme des Drehungsvermögens bei hohen Konzentrationen als eine Annäherung an das Verhalten grobdisperser Zuckersuspensionen aufgefaßt werden, in Analogie zu den oben besprochenen Landoltschen Versuchen mit Natriumchlorat-Suspensionen, bei denen die Abnahme der Drehung als Hinweis auf das Fehlen der optischen Aktivität umgekehrt im molekulardispersen Zustande erschien. Es wäre umgekehrt von großem Interesse, festzustellen, ob vielleicht gesättigte Lösungen von Natriumchlorat (oder Schmelzen) eine Andeutung von optischer Aktivität zeigen.

Neben dem Verhalten konzentrierter molekulardisperser Lösungen weisen insbesondere die Erscheinungen der Multirotation mit Nachdruck auf Übergangsphänomene

hin. Die Multirotation oder zeitliche Veränderung der optischen Drehung wurde nämlich nicht etwa an kolloiden, sondern vielmehr an molekulardispersen Systemen entdeckt. Es zeigte sich, z. B. wieder an vielen Zuckerarten, daß die Drehung unmittelbar nach dem Auflösen ganz wesentlich kleiner oder größer ist als der nach Stunden oder Tagen auftretende konstante Endwert[1]). Dies ist offenbar eine völlig analoge Erscheinung zu der, wie sie z. B. von H. Trunkel bei Gelatine untersucht wurde. Die Analogie erstreckt sich aber zum Teil sogar auf die Wirkung von Zusätzen. Insbesondere wirkt, wie bei den Versuchen von F. Framm an β-Gelatine, Alkali außerordentlich stark beschleunigend auf die Abnahme der Polarisation (bei Zucker), während Säuren, zwar ebenfalls meist beschleunigend, jedoch unverhältnismäßig weniger stark wirken. Da der Einfluß von Neutralsalzen auf die Multirotation von Kolloiden noch nicht untersucht worden ist, lassen sich weitere Parallelen einstweilen nicht ziehen.

Von großem Interesse ist nun von dispersoidchemischem Standpunkt eine Theorie dieser Erscheinung, die auf der Auffassung beruht, „daß in den frisch dargestellten multirotierenden Zuckerlösungen Molekülaggregate (Kristallmoleküle) von aktivem Bau enthalten sind, welche allmählich in einfachere Moleküle von niedriger Drehung zerfallen." (H. Landolt, l. c. S. 234.) Als Vertreter dieser Auffassung sind zu nennen H. Landolt (mit gewisser Einschränkung, s. w. u.) selbst, ferner Pribram, Hammer-Schmidt, Wyrouboff, Lothar Meyer[2]) usw.; ganz allgemein haben das Vorhandensein solcher Komplexe, namentlich in konzentrierteren Lösungen, für das Verhalten der optischen Drehung herangezogen Forscher wie P. Groth, Fock, L. Bell usw.[3]). Freilich hebt H. Landolt hervor, daß einstweilen keine Methoden zur Verfügung stehen, um die Existenz und die Veränderlichkeit dieser „Aggregate" direkt feststellen zu können. Es erscheint außerordentlich verlockend, die damals und auch heute noch nicht angewandten kolloidchemischen, speziell die optischen

[1]) Näheres siehe H. Landolt, l. c. S. 229.

[2]) Lothar Meyer, Mod. Theorien d. Chem. 5. Aufl. § 155; § 327

[3]) Siehe H. Landolt, l. c. S. 205, 243 usw.

Methoden hier heranzuziehen, um so mehr, wenn man an den Tyndallkegel in konzentrierten Zuckerlösungen denkt. Man sollte erwarten, daß z. B. auch die Stärke dieses Tyndallkegels größer ist bei frisch dargestellten Lösungen als bei gealterten, und daß eine Variation der Trübungsstärke parallel resp. gleichsinnig mit der Abnahme der optischen Drehung erfolgen würde. Hervorgehoben sei noch, daß die stets zur Hand liegende Annahme von konstitutionschemischen Umwandlungen als Ursache der Multirotation in vielen Fällen zu der ebenso bequemen wie begrifflich nichtssagenden Auffassung führt, daß während der Abnahme der Drehung eine Umwandlung von „Isomeren quantitativ verschiedener Drehung" ineinander stattfindet. Die willkürliche Erweiterung des Isomeriebegriffes ad hoc ist indessen offenbar ein formales Verfahren, mit dem ungefähr jede beliebige Naturerscheinung erklärt werden kann, d. h. ein Verfahren, das von vornherein auf jede begriffliche Analyse verzichtet und nur eine Neubenennung der Erscheinung darstellt.

Die optische Aktivität disperser Systeme stellt zweifellos eines derjenigen Erscheinungsgebiete dar, die vom Standpunkt der Auffassung von der Stetigkeit der Übergänge zwischen kolloid- und molekulardispersen Systemen ein ganz besonderes Interesse verdienen.

Anhang: Akzidentelle Zirkularpolarisation in Kolloiden.

Auf Grund theoretischer Erwägungen schlossen F. E. Neumann u. a. Physiker, daß bei der mechanischen Drehung (Tordierung) eines festen, auch isotropen Körpers eine Drehung der Polarisationsebene für solche Strahlen eintreten muß, welche den Körper entlang der Torsionsachse durchlaufen. Dieser zunächst theoretische Schluß konnte experimentell von Evell[1]) an tordierten Glasstäben, ferner aber auch an Gelatinezylindern bestätigt werden. Nur Gelatinegallerten gaben gute Resultate, nicht jedoch solche von Agar, Gummiarabikum, Sandarakharz usw. Die Tordierung wurde erreicht durch Drehung eines Gummischlauchs, in welchen

[1]) Evell, Physik. Zeitschr. 1, 201 (1900); 74, 06 (1903); Amer. Journ. Scienc. 1899, August.

die betreffenden Kolloide hineingegossen worden waren. Die Beobachtungsrichtung war in der Längsrichtung des Schlauchlumens. Die Drehung der Polarisationsebene erfolgte nun tatsächlich stets entgegengesetzt zur Torsionsrichtung: bei einer Torsion z. B. von —170° ergab der Nikol eine von + 10′ bei einer Torsion von + 190° eine solche von —10′ usw. Bei Kompression der Gallerte in der Längsrichtung wurde die Drehung vermehrt. Bei einem um —90° tordierten Zylinder z. B. entsprachen einer Kompression, ausgedrückt durch die Längenverminderungen 0—1.4—2.5 mm, die Drehungswerte 14—35—74′. Umgekehrt vermindert eine Dilatation der Gallerte die Zirkularpolarisation: Den Dilatationswerten 1.6—3.5—5.4 mm entsprachen die Drehungswerte 6—5—1′. Von kompliziertem und interessantem Einfluß ist die mechanische Vorgeschichte des Gallertzylinders auf seine Zirkularpolarisation. Längere vorherige Torsion erhöht die Drehung bei unmittelbar darauffolgender geringerer Torsion, ist jedoch fast ohne Einfluß bei größerer sekundarer Torsion.

Die Torsionszirkularpolarisation nimmt ab mit steigender Temperatur.

Man kann diese durch äußere Beeinflussungen an sonst nicht zirkularpolarisierenden Systemen hervorgebrachte Zirkularpolarisation als akzidentelle Zirkularpolarisation bezeichnen in Analogie zu der auf ähnliche Weise entstehenden sog. akzidentellen Doppelbrechung (siehe Kap. 7).

Sechstes Kapitel

Allgemeine Absorption in Kolloiden. Brechungs-, Beugungs- und Oberflächenfarben.

§ 18. Allgemeine Absorption. Gesetze von Lambert und Beer. Farbkraft.

1. Allgemeines. Gesetze von Lambert und Beer. Bekanntlich erleidet das Licht bei seinem Durchgang durch jedes physische Medium — gleichgültig, ob dispers oder nicht — eine Schwächung, die als allgemeine Absorption[1]) bezeichnet wird, im Gegensatz zu der später zu besprechenden selektiven Absorption, deren Wirkung die Farbe des Systems ergibt. Bei den in großerem Umfang in dieser Hinsicht untersuchten dispersen Systemen, den molekular- und iondispersen Lösungen, wird der Umfang dieser Lichtschwächung beherrscht durch zwei Gesetze, die unter dem Namen Lamberts und Beers Gesetz bekannt sind.

Das Lambertsche Gesetz (1760) behandelt die Abhängigkeit der Lichtschwächung von der Schichtdicke des absorbierenden Mediums und gründet sich auf die Erfahrung, daß beim Eindringen des Lichtes in ein Medium jede folgende Schicht den gleichen Bruchteil des durch sie gehenden Lichtes verschluckt wie die vorhergehende. Wächst also die Schichtdicke in arithmetischer Progression, so nimmt die hindurchgelassene Lichtmenge ab in geometrischer Progression. Nennt man J die Intensität des hindurchgegangenen (übrig gelassenen) Lichtes,

[1]) Der ebenfalls häufig gebrauchte Ausdruck „Extinktion“ soll hier vermieden und für die Lichtschwächung in Metallen reserviert werden (siehe H. Kayser, Spektroskopie 3, 8, Leipzig 1905, sowie weiter unten S. 314).

J_0 diejenige des eintretenden Lichtes, d die Schichtdicke, so gilt also die Formel

$$J = J_0 e^{-kd},$$

worin e die Basis der naturlichen Logarithmen und k eine je nach dem Medium und der Beschaffenheit des Lichtes variierende Konstante ist. Für Messungszwecke sind dekadische Logarithmen vorzuziehen, und man definiert nach dem Vorgange von R. Bunsen und Roscoe den Absorptionskoeffizienten (Extinktionskoeffizienten, dekadischen Absorptionskoeffizienten usw.[1])) k = A nach

$$J = J_0 \cdot 10^{-Ad}$$

$$\text{resp. } \log \frac{J}{J_0} = -Ad; \quad A = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J}.$$

Wählt man nun die Schichtdicken derart, daß die beiden Intensitäten J_0 und J sich wie 10 : 1 verhalten, so wird

$$\log \frac{J_0}{J} = 1 \text{ und } A = \frac{1}{d}.$$

Der so definierte Absorptionskoeffizient ist also der reziproke Wert derjenigen Schichtdicken, welche ein Medium haben muß, um die Intensität des einfallenden Lichtes J_0 auf ein Zehntel zu schwächen.

Das von A. Beer im Jahre 1852 aufgestellte Gesetz[2]) uber die Abhängigkeit der Lichtabsorption bei Lösungen von ihrer Konzentration kann nun vom Standpunkt der Lehre von den dispersen Systemen als eine Erweiterung oder Konsequenz des Lambertschen Satzes aufgefaßt werden. Sie beruht auf der Annahme, daß sich (bei Losungen) ein Molekul optisch so verhalt wie ein anderes physisches Medium, d. h. daß bei Betrachtung des Durchtrittes eines Lichtstrahls durch eine Reihe hintereinander liegender Molekule jedes folgende Molekul ebenfalls den gleichen Bruchteil des Lichtes absorbiert, das von dem vorhergehenden Molekül

---

[1]) Weitere Einzelheiten über die Definition der verschiedenen bei der allgemeinen Absorption auftretenden Größen siehe die Lehrbücher der Physik; z. B. H. Kayser, Spektroskopie (Leipzig 1905) 3, ferner auch Wilh. Ostwald — R. Luther — K. Drucker, Hand- und Hilfsbuch, 3. Aufl., Leipzig 1910, S. 364ff.

[2]) A. Beer, Poggendorfs Ann. 86, 78 (1852).

übrig gelassen wird. Statt der Schichtdicke tritt hier m. a. W. die Zahl der Molekule oder ihre Konzentration auf. Das Beersche Gesetz erscheint also als eine Übertragung von Lamberts Gesetz auf „Schichten" von molekularen Dimensionen[1]). Es ergibt sich demnach für das Beersche Gesetz eine völlig analoge mathematische Form: bei arithmetischer Progression der Konzentration nimmt die hindurchgelassene Lichtmenge ab in geometrischer Reihe, oder es ist (bei konstanter Schichtdicke)

$$J = J_0 e^{-k_1 c}$$

worin J, J_0 und e wieder die oben gegebene Bedeutung haben, c die Konzentration und k_1 wiederum eine von der Art des Lichtes und des absorbierenden Molekül abhängige Konstante ist.

Kombiniert man den Einfluß von Schichtdicke und Konzentration auf die Lichtschwächung, so erhält man

$$J = J_0 e^{-k_2 d \cdot c}$$

Aus dem multiplikativen Verhältnis von Schichtdicke und Konzentration ergibt sich dann der besonders fur praktische Zwecke wichtige Satz, daß bei Lösungen von gleichem Absorptionsvermögen Schichtdicken und Konzentrationen einander umgekehrt proportional sein müssen (Beersches Gesetz).

Für die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von der Konzentration folgt dann analog den voranstehenden Ausführungen die Beziehung

$$A = \frac{1}{c} \log \frac{J_0}{J} .$$

Bei experimentellen Untersuchungen ist eine häufig gebrauchte Große das sog. Absorptionsverhaltnis, das durch Umformung der letzten Gleichung gebildet wird und die Gestalt hat

$$\frac{c}{\log \frac{J_0}{J}} = \frac{1}{A} = V = \text{konst.}$$

---

[1]) Es ist dem Verfasser nicht bekannt, ob eine derartige Ableitung und Definition des Beerschen Gesetzes als Spezialfall des Lambertschen bisher gegeben worden ist.

Das Absorptionsverhältnis V ist also der reziproke Wert des Absorptionskoeffizienten und muß sich experimentell als konstant ergeben, falls das Beersche Gesetz zutrifft.

Eine besonders einfache und anschauliche Form nimmt das Beersche Gesetz an, wenn man ein und dieselbe gelöste Substanzmenge bei verschiedener Verdünnung und entsprechend variierender Schichtdicke auf ihre Lichtabsorption untersucht. Berücksichtigt man korrigierend die Variation der Lichtschwächung durch das Dispersionsmittel, so ergibt sich nämlich, daß der Betrag der Lichtabsorption konstant bleiben muß bei beliebiger Verdünnung des Systems. Man muß also z. B. in einem als „Helligkeitsmesser" angewandten Kolorimeter stets die gleiche Lichtabsorption (und auch die gleiche Färbung, s. w. u.) erhalten, gleichgültig, wie stark man die gegebene Substanzmenge verdünnt[1]).

Hervorgehoben sei schließlich noch besonders, daß das Lambert-Beersche Gesetz streng gültig sein kann nur bei Verwendung von Lichtstrahlen einer Wellenlange. Denn da verschiedene Wellenlängen je nach der spezifischen Absorption des Mediums (seiner „Farbe" im allgemeinsten Sinne des Wortes) verschieden stark geschwächt werden, so würde der Absorptionskoeffizient fur gemischtes Licht sich zusammensetzen aus der Summe von unendlich vielen Einzelkoeffizienten, von denen jeder zwar dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorchen konnte, von denen andrerseits aber jeder einen individuellen Konstantenwert haben wurde. Bei jeder neuen Schicht oder Konzentrationsvariation würde also das eindringende Licht eine andere Zusammensetzung haben oder qualitativ geändert werden, infolgedessen aber auch die Lichtschwachung nicht mehr der Schichtendicke und Konzentration proportional sein, sondern je nach der schwächeren oder starkeren selektiven Absorbierbarkeit des nunmehr auch qualitativ veränderten Lichtes negativ oder positiv variieren. Für genaue Messungen und insbesondere für die Messung der Absorption in farbigen Flüssigkeiten ist daher die Anwendung von möglichst mono-

---

[1]) Vergl. J. Piccard, Liebigs Ann 381, 345 (1911).

chromatischem Lichte oder die Beschränkung der Messung auf ein oder einige schmale Absorptionsgebiete unbedingt erforderlich.

2. Das Lambert-Beersche Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden. Allgemeines.

Mit noch mehr Recht als für molekulardisperse Systeme läßt sich nun für Systeme geringeren Dispersitätsgrades, also für Kolloide und grobe Dispersionen die Erweiterung des Lambertschen Satzes auf disperse Systeme theoretisch durchfuhren. Denn offenbar entspricht ein kolloides oder grob disperses Teilchen viel eher obiger Begründung des Beerschen Gesetzes, gemäß welcher sich ein Molekül optisch analog wie eine makroskopisch meßbare Schicht verhält. Die Besonderheiten, welche disperse Teilchen in bezug auf die Lichtabsorption möglicherweise zeigen könnten, sind jedenfalls um so eher zu erwarten, je kleiner diese Teilchen sind, und am allerehesten, falls es sich, wie bei molekularen Losungen, um maximaldisperse Phasen handelt. Man konnte also aus diesem Grunde von vornherein erwarten, daß das Beersche Gesetz bei Kolloiden und grob dispersen Systemen ganz besonders gut stimmt[1]).

Allerdings lassen sich nun bei naherer Betrachtung auch umgekehrt Faktoren anfuhren, die gerade auf eine vielfache Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes bei Kolloiden von vornherein schließen lassen. Der obigen Ableitung des Beerschen Gesetzes liegt als fast selbstverständlich die weitere Annahme zugrunde, daß sich die Beschaffenheit der Teilchen bei Variation der Konzentration in keiner Weise ändert. Es durfen also bei Verdünnung beispielsweise weder hydrolytische Spaltungen, Depolymerisation, Dissoziation, Variationen des Dispersitäts- und Solvatationsgrades usw., noch aber auch rein optische Variationen, z. B. Änderungen der Farbe des Systems durch Verdünnung usw. auftreten. Nun ist aber schon mehrfach (siehe z. B. Grundriß, 2. Aufl., S. 39ff.; 49ff. usw.) erörtert worden, daß eine derartige Konzentrationskonstanz disperser Phasen

---

[1]) Von den Besonderheiten, die in Metallsolen auftreten, wird hier abgesehen (vergl. den folgenden Abschnitt).

bei Kolloiden ebensowenig oder vielleicht noch weniger die Regel ist als bei Molekular- und Iondispersoiden. Im Gegenteil ist die Konzentrationsvariabilität sowohl des Dispersitätsgrades als auch des Solvatationsgrades der dispersen Phase nicht nur eine häufige Erscheinung, sondern bei der großen Klasse der emulsoiden und komplexen Kolloide (Eiweißstoffe, Seifen, Hydroxyde usw.) anscheinend der normale Fall, wie aus den oben zitierten Stellen hervorgeht. Bei derartigen Kolloiden kann man also von vornherein nicht ein Zutreffen des Beerschen Gesetzes erwarten.

Von besonderem Interesse ist nun für die Absorption in nicht molekulardispersen Systemen die Konsequenz bezüglich des Einflusses des Dispersitätsgrades auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die sich aus der Begründung dieses Gesetzes als einer Übertragung des Lambertschen Satzes auf disperse „Schichten" ergibt. Bei gleicher Konzentration (Verhältnis von Volum oder Masse der dispersen Phase zu den entsprechenden Größen des Dispersionsmittels) müßte die (reine) Absorption eines (nicht metallischen) Dispersoids unabhängig sein von seinem Dispersitätsgrade. Denn für das Lambertsche Gesetz ist es offenbar gleichgültig, aus wie vielen Einzelteilen sich eine Schicht von bestimmtem Absorptionsvermögen zusammensetzt, falls das Gesamtvolum resp. die Summe der einzelnen Schichtdicken konstant bleibt. Auch eine Variation des Dispersitätsgrades während der Verdünnung könnte in diesem Sinne allein eine Veränderung des Absorptionsvermögens nicht hervorrufen. Freilich ist es praktisch unmöglich, die Teilchengröße eines Dispersoids zu variieren, ohne daß nicht auch noch andere Eigenschaften gleichzeitig verändert werden. Es sei an die l. c. besprochenen Einflüsse des Dispersitätsgrades z. B. auf die Dichte, die molekulardisperse Löslichkeit, Dampfdruck usw., ferner auf die chemische Reaktionsfähigkeit usw. erinnert, sowie vorweggenommen, daß insbesondere auch die Art der Lichtabsorption, d. h. die Farbe, sich mit dem Dispersitätsgrad ändern kann. Aus diesen Gründen, zu denen auch noch die Schwierigkeit des experimentellen Ausschaltens von Brechungs- und Beugungstrübung hinzukommt, hat bisher experimentell eine Unabhängigkeit des Lambert-Beerschen

Gesetzes vom Dispersitätsgrade nicht, resp. nur in beschränktem Umfange festgestellt werden können (siehe weiter unten Absch. 4ff.).

3. Extinktion in Metallsolen. Allgemeines. Man unterscheidet bekanntlich von der normalen oder allgemeinen Absorption, wie sie durchsichtige oder durchscheinende Körper zu zeigen pflegen, die besondere Form der Lichtschwächung, die sich speziell bei Metallen findet. Nach dem Vorgang von H. Kayser (l. c.) soll für diese metallische Lichtabsorption der Ausdruck „Extinktion" reserviert werden. Diese Art der Absorption ist charakterisiert dadurch, daß die Lichtschwächung schon in den ersten Schichten eine ganz außerordentlich starke ist, resp. daß die zur vollkommenen Absorption (einer bestimmten Strahlengattung) nötige Schichtdicke sehr klein, insbesondere kleiner ist als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Weiterhin unterscheidet sich die metallische Absorption oder Extinktion von der gewöhnlichen Absorption dadurch, daß für die erstere das Kirchhoffsche Gesetz über Gleichheit der Wellenlängen von absorbiertem und emittiertem Licht nicht gilt usw.[1]). Es ist m. a. W. die metallische Extinktion ein Vorgang, der wesentlich auf die Oberfläche der absorbierenden Teilchen beschränkt ist und der von der Größe dieser Oberfläche in erster Linie abhangt, wobei unter der Oberflache eine meßbar dicke physische Schicht verstanden wird.

Aus dieser Uberlegung ergibt sich der interessante Schluß, daß die Extinktion in einem Metalldispersoid unterhalb eines gewissen kritischen Dispersitätsgrades nicht mehr von der Schichtdicke des dispersen Systems und von der Konzentration der dispersen Phase abhangig ist, sondern nur von der Oberflächengröße letzterer bzw. von der Größe der Teilchenquerschnitte, damit also vom Dispersitätsgrade. An Stelle der Konzentration der absorbierenden Teilchen tritt hier die Größe der extingierenden Oberfläche.

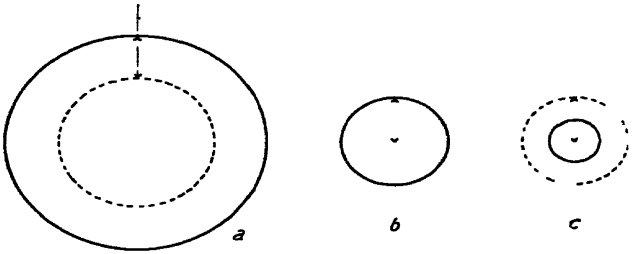
---

[1]) Weiteres über die Besonderheiten der metallischen Absorption oder Extinktion muß in den Handbüchern der Optik eingesehen werden.

Dabei nimmt der Betrag der Extinktion zu mit steigendem Dispersitätsgrade bis zu dem Punkte, an welchem der Radius der Teilchen kleiner wird als der Radius derjenigen Metallschicht, welche die betrachtete Strahlengattung völlig extingiert.

Zur näheren Erläuterung diene Fig. 78. Wir haben drei Fälle: Im ersten (a) ist der Durchmesser der Teilchen beträchtlich größer als die kritische Schichtdicke des Metalls, d. h. als die Schicht, welche die betrachtete Strahlengattung völlig extingiert (diese kritische Zone ist durch die punktierten Kreise angedeutet worden). Der Betrag an extingiertem Licht bei konstantem Gesamtvolum der dispersen Phase

Fig 78



nimmt zu, je kleiner die einzelnen Teilchen werden bis zum Punkte b, bei dem der Radius des Teilchens gleich der kritischen Schichtdicke ist. Von besonderem Interesse ist nun der dritte Fall c, bei welchem der Radius der Teilchen kleiner ist als die zur völligen metallischen Extinktion nötige Schichtdicke. In diesem Fall wird offenbar das metallische Teilchen partiell durchsichtig für die betreffenden Strahlen, und an Stelle der metallischen Extinktion tritt bei steigendem Dispersitätsgrade allmählich mehr und mehr die normale (nicht metallische), von der Schichtdicke abhängige Absorption. Die Richtigkeit des letzteren Schlusses geht aus der bekannten Tatsache hervor, daß die meisten Metalle in sehr dünner Schicht durchsichtig werden und Absorptionsfarben zeigen (Blattgold, Silberspiegel usw.).

Bei gröberen Metalldispersoiden und verwandten Systemen müssen also an die Stelle der einfachen Gesetze von Lambert und Beer Funktionen treten, welche die Ab-

hängigkeit der Lichtschwächung durch Extinktion[1]) statt nur von Schichtdicke und Konzentration auch vom Dispersitätsgrad abhängig darstellen. Gehen wir aus von relativ grob dispersen Teilchen, die also dem Fall a in Fig. 78 entsprechen, so hätten wir Systeme vor uns, in denen jedes Teilchen einen vollkommenen Lichtschirm darstellt. Das auf ein Teilchen fallende Licht würde vollständig aufgenommen werden, das Teilchen würde einen tiefen Schatten werfen. Die Summe dieser Schatten würde (in erster Annäherung) die Lichtschwachung ergeben. Diese Summe wird zunächst von der Gestalt der Teilchen, noch mehr aber von ihrem Zerteilungsgrade (bei gegebenem Gesamtvolum) abhängen. Der größte Querschnitt der Teilchen in der Richtung des einfallenden Lichtes (die entsprechende Projektion) bestimmt bekanntlich die Größe des Schattens. Je größer die Summe dieser Querschnitte ist, um so intensiver würde die Lichtschwächung sein. Ebenso wie die Oberflache wächst aber auch die Größe des Querschnitts gleichgestalteter Teilchen bei zunehmender Zerteilung eines gegebenen Volums. So ergibt ein Wurfel von 1 ccm Inhalt und 1 qcm Querschnitt bei kolloider Zerteilung (10 $\mu\mu$ Seitenlänge) 10^{18} kleinere Würfel mit einer Querschnittssumme von 100 qm. Mit zunehmender Zerteilung würde also die Lichtschwächung in einem Dispersoid mit extingierenden Teilchen erheblich zunehmen, solange die Teilchengroße noch uber der „kritischen" extingierenden Schichtdicke bleibt (Teilchen b in Fig. 78).

Die Lambert-Beersche Gleichung mußte dementsprechend bei rein extingierenden Dispersoiden ein Zusatzglied erhalten und in allgemeinster Form folgende Gestalt annehmen:

$$J = J_0 \, e^{-k \frac{dc}{f(r)^s}},$$

wobei f(r) bedeutet, daß bei konstanter Schichtdicke und konstantem Gehalt an disperser Phase der Wert der Konstanten k zunimmt mit abnehmendem Wert von r, dem

[1]) Auf die Lichtschwächung infolge von Reflexion und Refraktion (Trübung, siehe § 2 ff.) ist hierbei nicht Rücksicht genommen.

Teilchenradius. Im einfachsten Falle, bei völlig reiner „Schirmwirkung“ und ohne die gleich zu erörternden Störungen, würde der Exponent die Form $-K \cdot \frac{dc}{r}$ annehmen, da bekanntlich (siehe z. B. Grundriß, 2. Aufl., S. 30) das Produkt aus Radius r, Teilchenzahl a und Teilchenoberfläche o (bzw. Teilchenquerschnitt q), also r · a q konstant, die Summe der Teilchenquerschnitte also umgekehrt proportional dem Radius ist. In diesem Grenzfalle wäre der bei der Extinktion hindurchgelassene **Bruchteil** des Lichtes i gleich $i^{\frac{1}{r}}$ bei variierender Teilchengroße, wenn Schichtdicke und Konzentration dabei konstant gehalten werden[1]). In nicht rein extingierenden Systemen wird indessen stets auch die Absorption eine Rolle spielen, die Lichtschwächung also eher dem Verhalten der Teilchen b und c in Fig. 78 als dem Verhalten von Teilchen a entsprechen. Daher wird meist eine theoretisch vorläufig nicht angebbare, verwickeltere Funktion der Teilchengroße als Korrektur in der Lambert-Beerschen Gleichung auftreten. Je höher dispers indessen die Systeme sind, je mehr also normale Absorption an Stelle von Extinktion tritt, um so mehr wird sich das Glied f(r) dem Werte 1 nahern und entsprechend unwichtiger werden.

Es ergibt sich also, daß man zunächst nur bei konstantem Dispersitatsgrad (und konstanter Teilchengestalt) in extingierenden Dispersoiden ein Zutreffen des Lambert-Beerschen Gesetzes in seiner einfachen Form erwarten darf. Denn nur in diesem Falle erscheint die Summe der Teilchenschatten proportional der Schichtdicke und der Konzentration. Aber auch dann noch lassen sich bei extingierenden Systemen a priori Schwierigkeiten und Unstimmigkeiten voraussehen. So ist es klar, daß auch ein groberes metallisches Teilchen bei Betrachtung eines streifenden Lichtstrahls eine durchsichtige Randzone ergeben wird, in der also Lichtschwachung durch Absorption neben der Extinktion stattfindet. Sodann wird die allseitige diffuse

[1]) Man könnte versuchen, in solchen Fällen die Formel umgekehrt zur Bestimmung von (relativen) Teilchengrößen zu benutzen.

Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsstrahlung die angenommene reine Schirmwirkung erheblich stören, um so stärker, je größer ihr Betrag ist, d. h. besonders im kolloiden und dem anschließenden grober dispersen Gebiet (siehe §4 und 5 ff.). Ferner aber brauchen sich kleinere halbdurchsichtige metallische Teilchen wegen des starken Einflusses der Schichtdicke nur in kleiner Zahl einander zu nähern, zu aggregieren, um sofort aus einer Zahl einzeln absorbierender Teilchen ein extingierendes Teilchenaggregat zu ergeben. Während durch eine Aggregation durchsichtiger, normal absorbierender Teilchen die Lichtschwächung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz geregelt wird und ein Teilchenaggregat dementsprechend dieselbe Lichtschwächung ausübt wie die Summe der Teilchen in zerstreutem Zustande, liegen bei metallisch extingierenden Dispersoiden die Verhältnisse viel verwickelter. Bei ihrer Aggregation können leicht Komplexe entstehen, welche die in Fig. 18 mit b bezeichnete kritische Teilchengroße uberschreiten. In diesem Falle aber werden eine Anzahl Teilchen, nämlich die in der Mitte des Aggregats befindlichen, von der Lichtschwächung völlig ausgeschaltet. Sind die Aggregate so groß, daß sie völlig extingieren, so ändert ferner eine weitere Aggregation nur in untergeordnetem Maße den Querschnitt des optischen Komplexes, vermehrt also die Lichtschwachung nur in einem viel kleineren Maße, als der Teilchenzahl bei zerstreuter Anordnung entsprechen wurde. Die Lichtschwachung erscheint in diesem Falle schwächer, als der Konzentration bzw. dem Beerschen Gesetze entsprechen wurde. Derartige Aggregationen und Disgregationen sind aber in dispersen speziell kolloiden Losungen bei Anderung der Konzentration vermutlich sehr häufig und um so ausgesprochener, je großer der absolute Gehalt an disperser Phase und je grober dispers, das heißt, je instabiler und zur Aggregation neigend das System ist.

Es ist nun von einiger Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß typische kolloide Metallsole zweifellos zu solchen Dispersoiden gehören, bei denen die Schichtdicke bereits unterhalb der Größe liegt, die völlige Extinktion bewirkt. Kolloide Metalle gehören m. a. W. zu den in Fig. 78 unter b und c verbildlichten Systemen, in denen also die normale

Absorption bereits eine hervorragende Rolle spielt[1]). Dies geht schon daraus hervor, daß zusammenhängende Metallschichten in der Nähe der kolloiden Dimensionen bereits durchsichtig werden und Durchsichtsfarben zeigen. So besitzen die interessanten farbigen Metallschichten, die durch elektrische Zerstäubung usw. auf Glasflächen schon sehr frühzeitig hergestellt wurden[2]), z. B. nach den Untersuchungen von E. Hagen und H. Rubens[3]) eine Dicke von ca. 20—140 μμ, liegen also durchaus schon im Gebiete der kolloiden Dimensionen (ca. 1—100 μμ). Desgleichen folgt schon aus der Definition der metallischen Extinktion, gemäß der die völlig extingierende Schicht kleiner sein soll als die Wellenlänge des betreffenden Lichtes, daß im Gebiet der sichtbaren Strahlen die Durchmesser von Metallteilchen kleiner sein mussen als 400—700 μμ, damit ihr Durchmesser von Einfluß auf die Absorption wird. Wir können also auch hieraus a priori folgern, daß bei kolloiden Metallen das Lambert-Beersche Gesetz der Erfahrung um so näher kommen wird, je höher dispers die Systeme sind, Konzentrationskonstanz der Teilchen usw. vorausgesetzt.

In der Tat ist nun aber von E. Hagen und H. Rubens (l. c.) an derartig dunnen Metallschichten die Gultigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in gewissem Umfange direkt nachgewiesen worden. Diese Autoren fanden, daß die Beziehung $d = k \cdot \log\frac{J_0}{i}$, worin d die Schichtdicke, J_0 das eintretende, i das austretende Licht und k eine Konstante sind, zutrifft fur alle gemessenen Wellenlangen fur Silber, Gold und Platin bei Schichtdicken unterhalb von ca 100 μμ. Fig. 79—84 zeigen diese Tatsache graphisch; als Abszissen sind die Schichtdicken, als Ordinaten die Werte von $\log\frac{J_0}{i}$ eingetragen. Entsprechend der Formel sollen nun die gemessenen Punkte auf Geraden liegen. E. Hagen und H. Ru-

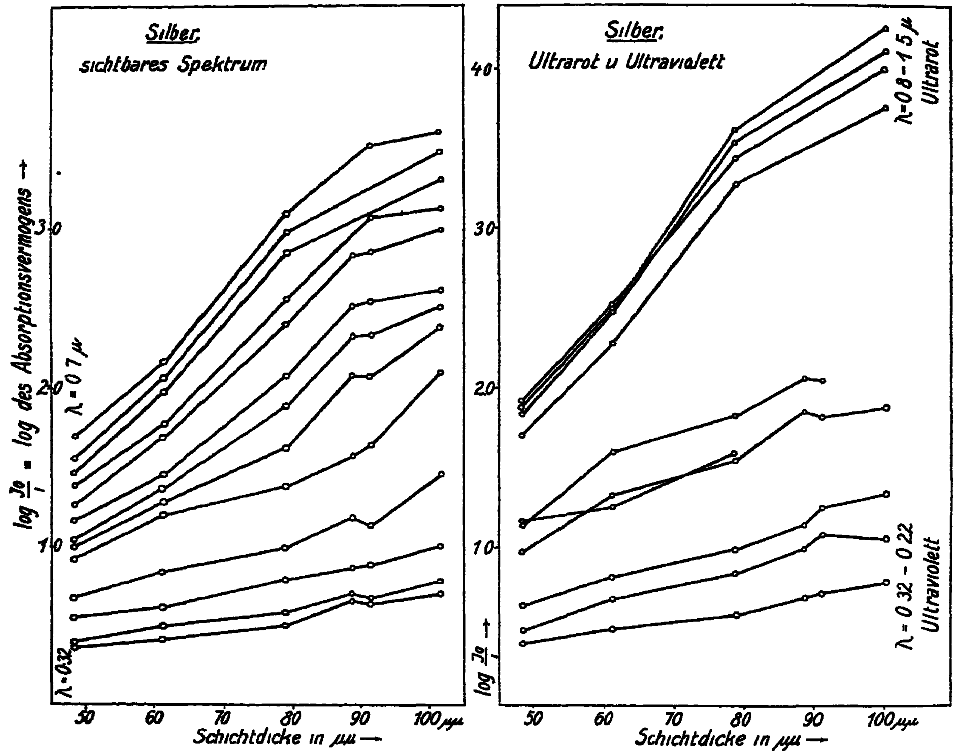
[1]) So sagt z. B. G. Mie (Ann d. Physik 25, 439, 1908): „Es ist von vornherein klar, daß die Farbe der kolloiden Goldlösungen in erster Linie auf der eigentlichen Absorption des Lichtes in den Goldteilchen selber beruht."

[2]) Bereits im 18. Jahrh. s. J. Donau, Koll.-Zeitschr. 9, 146 (1911).

[3]) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Physik 8, 1 und 432 (1902); auch Verh. physik. Ges. 4, 55 (1902).

bens (l. c.) meinen, „daß sich in allen Fällen eine gerade Linie mit großer Annäherung durch die beobachteten Punkte legen läßt.“ Sie erwarten das Zutreffen dieser linearen Beziehungen insbesondere bei **größeren** Schichtdicken, bei denen das Reflexionsvermögen als konstant angesehen werden kann (siehe § 4).

Fig. 79 und 80



Prüfung des Lambert - Beer schen Gesetzes an Silberschichten (nach Versuchen von E Hagen und H. Rubens).

Einige von den Autoren graphisch dargestellte Beispiele zeigen in der Tat das erwartete Verhalten. Untersucht man jedoch das ganze Beobachtungsmaterial z. B. graphisch, wie dies in den Fig. 79—84 geschehen ist, so kommt man zu dem Schluß, daß das Beersche Gesetz nur in gewisser Annäherung gilt, und zwar — was hier besonders interessant ist — **gerade bei den dunnsten untersuchten** Schich-

ten, im Gegensatz also zu der theoretischen Schlußfolgerung der genannten Forscher und in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen. Die Figuren zeigen unzweifelhaft, daß bei den kleineren Schichtdecken eine Geradlinigkeit viel eher erreicht wird als bei den größeren. Von etwa 90 μμ Schichtdicke an zeigt die Mehrzahl der wiedergegebenen Kurven eine Krümmung, die je nach der Wellenlänge konkav oder konvex zur Abszisse ist, häufiger vielleicht ersteres Verhalten zeigt, wie dies ebenfalls obigen Erörterungen entsprechen würde. Noch deutlicher wird das Verhalten, wenn man, wie in Fig. 83, aus dem ganzen Spektralgebiet einzelne

Fig. 81.

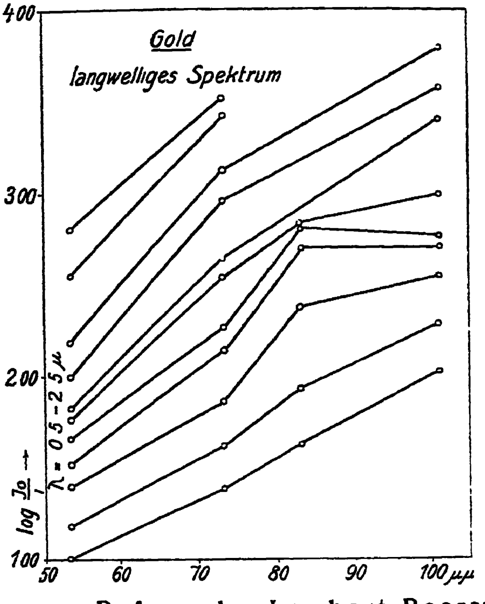
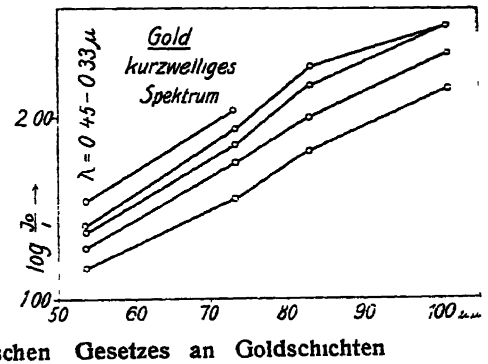


Fig. 82.



Prufung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Goldschichten (nach Versuchen von E. Hagen und H Rubens)

Kurven auswahlt und bis zum Nullpunkt der Koordinaten verlangert. Bei reiner Absorption müßte die beobachtete Gerade zusammenfallen mit dieser Verlängerung, wie dies z. B. in der Tat für den außersten ultraroten Strahl (1.5 μ) in ausgezeichneter Weise zutrifft. Man sieht auch hier, wie gerade bei den dünnsten, nicht bei den dicksten untersuchten Schichten das Lambert-Beersche Gesetz zutrifft.

Erwähnt sei noch, daß die allgemeine Fassung des Beerschen Gesetzes bei Metallen von E. Hagen und H. Rubens in folgender Form gegeben wird:

$$\log \frac{i}{J_o} = -ad + \log(1 + R),$$

Hierbei ist J_o die Intensität der auffallenden Strahlung, i diejenige der durchgelassenen, a ist die „Absorptionskonstante", definiert durch $a = \frac{1}{d} \log \frac{J}{i}$, wobei J die Intensität des wirklich eindringenden Lichtes ist, und R ist das Reflexionsvermogen der betr. Metallschicht. In obigen Figuren[1]) sind die Werte von $\log \frac{J_o}{i}$, die also noch nicht in bezug auf den Reflexionsverlust korrigiert wurden, zur Anwendung gekommen. In der Tat gehört die experimentelle Ausschaltung des Reflexionsverlustes bei derartigen Messungen, wie leicht einzusehen ist, zu den Hauptschwierigkeiten.

Von G. T. Walker[2]), G. Mie[3]) usw. sind weitere, kompliziertere Formeln für diese Abhängigkeit entwickelt worden, wegen Einzelheiten muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. Die von G. T. Walker für Silber berechnete Kurve ist zum Vergleich mit in Fig. 84 eingezeichnet worden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bekanntlich nicht nur Metalle ein abnorm hohes Absorptionsvermögen und damit eine der wichtigsten Vorbedingungen für „metallische" Extinktion besitzen, sondern auch nichtmetallische Stoffe wie z. B. Kohle und manche Farbstoffe. So fand z. B. Dufour[4]), daß man die Sonnenscheibe durch eine Kohlenschicht von 2 μ gerade noch erkennen kann, daß aber eine kontinuierliche Schicht von 70 μ Dicke auch für Sonnenlicht völlig undurchlässig ist. Es wäre von großem Interesse, experimentell zu untersuchen, wie weit die Ähnlichkeit im

---

[1]) Das Zahlenmaterial wird weiter unten, im Kapitel über die Absorption gegeben werden.

[2]) G. T. Walker, Ann. d. Physik [4], 10, 189 (1903).

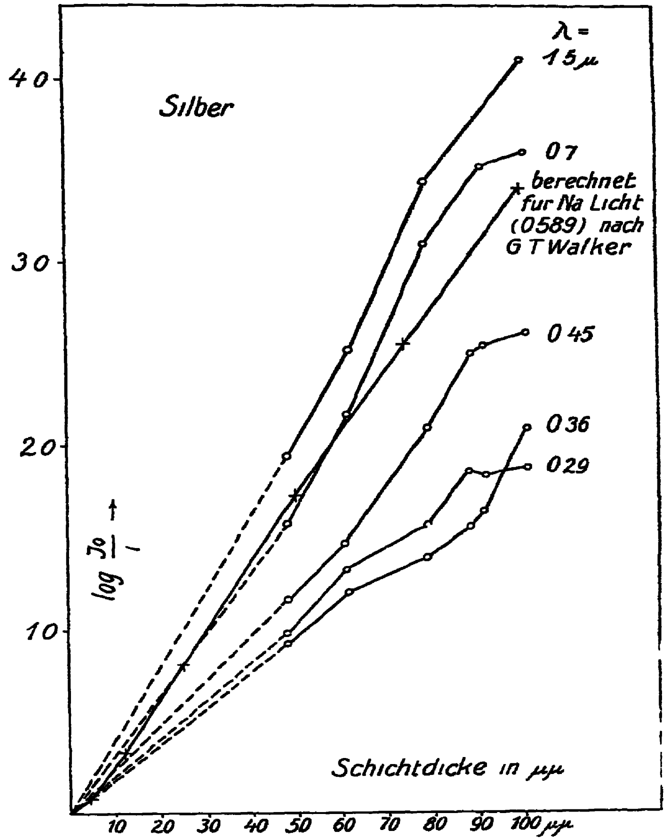
[3]) G. Mie, Ann. d. Physik [4], 25, 439 (1908).

[4]) Dufour, Arch. scienc. phys. [4] 1, 520 (1896).

optischen Verhalten z. B. von kolloider oder hochdisperser Kohle und von Metallsolen geht (s. w. u. Abschnitt 5).

Zusammenfassend führen diese (und andere) theoretische Erwägungen zu dem Schluß, daß in metallischen Di-

Fig. 83.

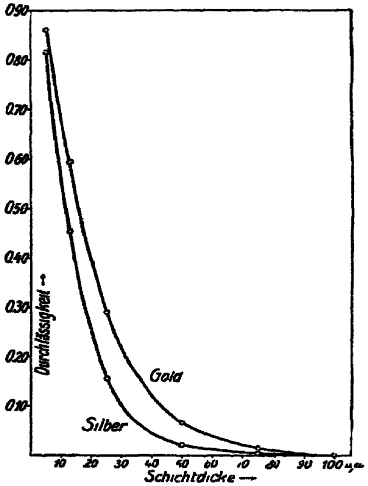


Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Silberschichten (nach Messungen von E. Hagen und H Rubens)

spersoiden das Lambert-Beersche Gesetz um so weniger Geltung haben wird, je näher die Teilchengrößen dem „kritischen" (völlig extingierenden) Wert nahe kommen, je gröber dispers die Teilchen ceteris paribus und je konzentrierter diese Systeme sind. In diesen letzteren Systemen werden die optischen Wirkungen

der Teilchenaggregation besonders störend wirken. Umgekehrt kann man sagen, daß ein Zutreffen des Lambert-Beerschen Gesetzes um so eher zu erwarten ist, je höher dispers und je verdünnter metallische Dispersoide sind, je mehr sich die metallische Extinktion der Teilchen also der normalen Absorption durchsichtiger Körper nähert. Der Dispersitätsgrad spielt zweifellos in diesem Sinne bei der Extinktion metallischer Dispersoide eine erhebliche Rolle.

Fig. 84.



Variation der Lichtdurchlässigkeit von Metallen mit der Schichtdicke (nach Berechnungen von G. T. Walker).

4. Experimentelles über das Lambert-Beersche Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden.

Das Lambertsche Gesetz in seiner oben gegebenen Form scheint direkt noch nie an Kolloiden geprüft[1]) worden zu sein[2]). Daß indirekt von seiner Gültigkeit bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes an Kolloiden gelegentlich Ge-

[1]) Auf die Apparatur zur Ausführung von Absorptionsmessungen kann hier nicht eingegangen werden; siehe die Lehrbücher der Physik usw., z. B. auch Wilh. Ostwald—R. Luther—K. Drucker, Hand- u. Hilfsbuch 3. Aufl. 1910, S. 335.

[2]) Siehe H. Kayser, Spektrosk. (Leipzig 1905) 3, S. 16ff.

brauch gemacht worden ist, wird aus dem Folgenden hervorgehen.

Von den Untersuchungen über das Zutreffen des Beerschen Gesetzes bei Kolloiden seien zunächst die Messungen an nichtmetallischen Kolloiden besprochen. Anscheinend die ältesten Messungen dieser Art sind die Versuche von C. von Noorden[1]) und G. Hüfner[2]) über die allgemeine Absorption von Hämoglobinlösungen. Bemerkenswerterweise ergaben die älteren von C. von Noorden unter G. Hüfners Leitung[3]) angestellten Versuche durchaus ein Nichtzutreffen des Beerschen Gesetzes, während G. Hüfner später selbst das Gesetz an demselben Material gültig fand. Einige der erhaltenen Resultate sind in Tab. 41 wiedergegeben worden. Die Prüfung geschah so, daß das Absorptionsverhältnis berechnet wurde, das nach dem Beerschen Gesetz konstant sein muß.

Tab. 41.
Prufung des Beerschen Gesetzes an Hämoglobinlösungen (nach C. von Noorden und G. Hüfner).

A. Oxyhämoglobin (krist.) aus Hundeblut (C. von Noorden).

I. Geprüfter Spektralbezirk: D32E—D53E		
c (Gewichtsteile Hämoglobin)	A. (Absorptionskoeffizient)	$V = \frac{c}{A}$
0 0009057	0.64548	0.001403
5918	47138	1256
5136	40980	1254

II. Geprüfter Spektralbezirk: D63E—D84E		
c	A	$V = \frac{c}{A}$
0.0009057	0 85036	0.001065
5918	61666	960
5136	54156	948

[1]) C. von Noorden, Z. f. physiol. Chem. 4, 9 (1880).

[2]) G. Hüfner, Z. f. physik. Chem. 11, 794 (1893).

[3]) Wie aus der von Noordenschen Arbeit hervorgeht, hat Hüfner übrigens selbst einige der damaligen Messungen angestellt. In einem Nachtrag bezeichnet außerdem G Hüfner die in der von Noordenschen Arbeit enthaltenen Zahlen als „endgültig".

B. Kohlenoxydhämoglobin (G. Hüfner).

Geprüfter Spektralbezirk: 535μ—546μ

c (relativ)	A	$V = \frac{c}{A}$
0.02174	1 61902	0.01343
1099	0.83140	1322
990	.73044	1355
901	.66394	1357
826	.62668	1318

Oxyhämoglobin (G. Hüfner).

Geprüfter Spektralbezirk: 325μ—546μ

c (relativ)	A	$V = \frac{c}{A}$
0.01754	1.34870	0.01300
1408	1.07310	1312
1333	0.98268	1357
1299	.97384	1334
1266	.97296	1302
1206	91127	1324
1031	.77798	1325
990	75792	1306

C. Hämoglobin (krist.) aus Hundeblut (C. von Noorden)

Geprüfter Spektralbezirk: D63E—D84E

c (Gewichtsteile Hämoglobin)	$V = \frac{c}{A}$
0.001219	0.001033
1204	1054
1086	1009
906	1065
872	1037
747*	984*
728	994
653	950
592	959
584	952
570	1036(?)
514	948
431	955

Die Diskrepanz zwischen den Resultaten der älteren und neuen Messungen führt G. Hüfner auf methodische Fehler der früheren Meßmethode zurück, ohne indessen diese Fehler ausdrücklich zu nennen oder zu begründen. Es kann möglicherweise aber ein anderer Umstand verantwortlich zu machen sein, nämlich ein Unterschied in der Konzentration der Lösungen in den beiden Arbeiten. C. von Noorden gibt Gewichtsteile seiner Hämoglobinlösungen an, G. Hüfner nur relative Konzentrationen. Nun sind die numerischen Werte der Absorptionskoeffizienten (A) bei G. Hüfner wesentlich größer als bei C. von Noorden, meist doppelt und dreifach so groß. Je größer aber die gemessene Absorptionskoeffizient ist, um so größer muß bei konstanter Schichtdicke auch die Konzentration sein, und zwar soll gemäß der Gleichung $\frac{c}{A} = \text{konst.}$, die Konzentration direkt proportional dem Absorptionskoeffizienten sein. Falls die Schichtdicke in beiden Arbeiten dieselbe ist (ihr Wert bei G. Hüfner läßt sich aus der zitierten Arbeit nicht direkt entnehmen), so würde also aus obigen Tabellen folgen, daß das Beersche Gesetz in konzentrierten, nicht dagegen in verdunnten Hämoglobinlösungen gilt, derart, daß letztere verhältnismäßig stärker absorbieren oder weniger durchsichtiger sind als erstere. Faßt man die verschiedenen Hämoglobine als chemische, dissoziierbare Verbindungen mit den entsprechenden Gasen auf, so erscheint dies Verhalten plausibel unter der Annahme, daß die Absorption wesentlich den dissoziierten „Einzelmolekülen" (G. Hufner) zukommt. Da nun, wie G. Hufner selbst gezeigt hat, die „Dissoziation" des Hämoglobins stark zunimmt mit steigender Verdünnung, so liegt die Vermutung nahe, daß der Wert $\frac{c}{A}$ „keine konstante Große bleiben könne, sondern mit abnehmendem c ebenfalls kleiner werden müsse, und zwar so lange, bis keine Molekulkomplexe mehr übrig, sondern nur noch lauter Einzelmolekule frei in Losung wären" (G. Hüfner, l. c.). Wir werden derartige Fälle weiter unten, z. B. bei der Erörterung der Absorptionsverhältnisse von hydrolytischen gespaltenen, zu kolloiden Endprodukten führenden Systemen in der Tat antreffen. Die

Konstanz in den von G. Hüfner selbst angestellten Versuchen wäre dann damit zu erklären, daß sich bei den gewählten höheren Konzentrationen der Einfluß der Dissoziation (hydrolytischen Spaltung) noch nicht meßbar zeigt[1]). Faßt man andererseits die Gasbindung in Blut und in seinen Bestandteilen nach dem Vorgang von Wo. Ostwald[2]) als eine „Adsorptionserscheinung" auf, d. h. als eine Gasverdichtung an der inneren Oberfläche der Hämoglobinkolloide, so würde sich der zu dem analogen Resultat führende Schluß ergeben, daß von gewissen Konzentrationen ab[3]) bei Verdünnung eine Variation der absorbierenden Oberfläche, insbesondere eine Steigerung des Dispersitätsgrades stattfindet, wobei analog wie bei G. Hüfner vorausgesetzt wird, daß die Lichtschwächung durch die Adsorptionskomplexe verursacht wird, so daß eine Vermehrung der letzteren eine Zunahme in der Lichtabsorption veranlaßt. Auf die vermutlich überaus große Häufigkeit, vielleicht sogar Regelmäßigkeit solcher Dispersitätsvariationen bei Konzentrationsänderungen ist schon wiederholt hingewiesen worden. — Wir hätten dann den Fall vor uns, daß das Beersche Gesetz nicht mehr unabhängig vom Dispersitätsgrad ist, resp. ungültig wird bei kleineren Dispersitätswerten, umgekehrt also, wie es für die Extinktion in Metallsolen gefolgert werden konnte[4]).

Bei andern nichtmetallischen und Emulsoiden nahestehenden Kolloiden (z. B. Eisenhydroxydsolen) wurde von

---

[1]) Bekanntlich wird vielfach erst in sehr verdunnten Lösungen die Hydrolyse merklich. Sie beträgt z. B. beim Eisenchlorid erst ca. 2 % bei einer Konzentration von 0.05 Mol. pro Litter. (H. M. Goodwin, Z. f. physik. Chem. 21, 1, 1896.)

[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, 264, 294 (1908).

[3]) Siehe den bemerkenswert steilen Abfall der Zahlen unter C in Tab. 41 bei der mit * bezeichneten Konzentration. Vergleiche das ähnliche Verhalten von Fluoresceinlösungen S. 335.

[4]) Auch auf die Möglichkeit, daß nicht nur Variationen des Dispersitätsgrades, sondern auch Veränderungen des Hydrationsgrades bei Verdünnung stattfinden können, sei nochmals auch hier verwiesen. — Es wäre in diesem Zusammenhang interessant, Hämoglobinlösungen verschiedener Konzentration z. B. ultramikroskopisch oder viskosimetrisch zu prüfen (siehe auch S. 155, Ultramikroskopie der Hämoglobinlösungen nach G. Lemanissier und die hier angedeuteten spontanen Zustandsänderungen von Hämoglobinlösungen).

O. Scarpa[1]) Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes konstatiert; desgleichen für Arsentrisulfidsol. Allerdings liegen für diese Kolloide keine Zahlenangaben vor.

Wie ersichtlich, sind die bisherigen Untersuchungen über das Beersche Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden noch sehr spärlich, und eine Erweiterung der Versuche auf die so zahlreichen schwach gefärbten Sole der Hydroxyde oder des Schwefels, ferner etwa auf Eiweißlösungen, Gelatine, Kieselsäure usw. wäre ebenso erwünscht wie interessant.

5. Experimentelles über das Lambert-Beersche Gesetz bei Metallsolen.

Etwas eingehender ist die Abhängigkeit der Lichtabsorption von Schichtdicke und Konzentration bei Metallsolen untersucht worden; O. Scarpa[2]), The Svedberg[3]), L. Rolla[4]) und N. Pihlblad[5]) haben sich mit diesem Problem beschäftigt.

O. Scarpa findet ganz allgemein bei fast sämtlichen von ihm untersuchten Solen (Platin, Silber, Nickel, Kobalt, Kupfer nach G. Bredig) Ungültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Die einzige Ausnahme macht ein nach E. F. Schneider durch Reduktion von Silbernitrat hergestelltes Silbersol, bei dem nur kleine Abweichungen auftraten. Folgende Tabelle enthält O. Scarpas Resultate im Rot ($\lambda = 605$), Grün ($\lambda = 518$) und Blau ($\lambda = 460$). Das Absorptionsverhältnis $V = \frac{c}{A}$ ergibt sich als der reziproke Wert von A_1 resp. $2A_2$; die entsprechenden Zahlen sind hinzuberechnet und in die Tabelle eingefügt worden.

Aus der Tabelle 42 geht hervor, daß die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz sowohl positiv wie negativ sein können. „Oft" zeigen nach O. Scarpa die stärker verdünnten Lösungen einen kleineren Absorptionskoeffizienten, als man nach der Beerschen Regel erwarten sollte. Dieses Verhalten wird vom Silbersol bei den Wellenlängen

---

[1]) O. Scarpa, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 50 (1908).

[2]) O. Scarpa, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 50 (1908).

[3]) The Svedberg, Ark. f. Kemi 3, Nr. 20 (1909), 4, Nr. 12 (1911); einige Schätzungen auch in Z. f. physik. Chem. 66, 758 (1909).

[4]) L. Rolla, Il nuova Cimanto, Ser. V, 19, 208 (1910).

[5]) N. Pihlblad, Koll.-Zeitschr. 9, 165 (1911).

Tab. 42.

Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Metallsolen (nach O. Scarpa).

I. Silbersol (nach G. Bredig).

λ (geprüfter Spektralbezirk)	A_1 (bei Konz. 1)	$2A_2$ (bei Konz. $^1/_2$)	$V_1 = \frac{1}{A_1}$	$V_2 = \frac{2}{2A_2}$	Differenz $V_1 - V_2$
605	0.292	0.310	3.425	3.226	+.199
518	.343	.354	2.916	2.761	+.155
460	.468	.453	2.137	2.203	—.066

II. Nickelsol (nach G. Bredig).

λ	A_1	$2A_2$	$V_1 = \frac{1}{A_1}$	$V_2 = \frac{1}{2A_2}$	Differenz $V_1 - V_2$
605	0.174	0.164	5.747	6.098	— 351
518	.238*	.206	4.203	4.854	—.651
460	.279	.228	3.584	4.386	—.802

605 und 518, nicht jedoch bei der Wellenlänge 460 (also im Blau) gezeigt; Näheres über die hiermit verknüpfte bemerkenswerte Farbverschiebung bei Variation der Konzentration siehe w. u. Kap. 8. Umgekehrt nehmen beim Nickelsol die Absorptionskonstanten bei allen untersuchten Wellenlängen beträchtlich zu mit steigender Verdünnung; die Nickelsole wurden m. a. W. bei Verdünnung relativ undurchsichtiger. Nähere Ursachen für diese merkwürdige Mannigfaltigkeit lassen sich aus O. Scarpas ziemlich kurzen Mitteilungen kaum entnehmen (siehe indessen w. u. S. 333); über das Verhalten von Systemen, die sich bei Verdunnung analog dem Nickelsol verhalten, insofern als z. B. durch zunehmende Hydrolyse beim Verdünnen eine stärker absorbierende disperse Phase entsteht wie beim Eisenchlorid → Eisenhydroxyd siehe Abschn. 6. — Zusammenfassend kommt O. Scarpa zu dem Schluß, daß das Beersche Gesetz jedenfalls nicht für Kolloide gültig ist.

Die Messungen von The Svedberg (l. c.) und L. Rolla (l. c.) beziehen sich auf kolloides Gold[1]), diejenigen von

[1]) In beiden Fällen hergestellt durch Reduktion von Goldchlorid.

N. Pihlblad (l. c.) auf kolloides Silber. Die Resultate sind zusammengefaßt in folgender Tabelle. Das Absorptionsverhältnis $\frac{c}{A}$ = konst. ist zur größeren Übersichtlichkeit hinzuberechnet worden.

Tab. 43.

Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Gold- und Silbersolen (nach The Svedberg, L. Rolla und N. Pihlblad).

I. Gold (The Svedberg). Teilchengröße 1.33 $\mu\mu$.

Konzentration	A für $\lambda = 546 \cdot 1\ \mu\mu$	$\frac{c}{A}$ = konst.
1	0 3238	3.09
$^1/_2$	.1586	3.15
$^1/_3$	.1089	3 06
$^1/_4$	.0797	3 14

Siehe auch Fig. 85.

II. Gold (L. Rolla) Teilchengröße unbestimmbar klein. (Das Sol ist im Ultramikroskop amikroskopisch.) Geprüft wurde die Konstanz des Produktes aus Konzentration mal Schichtdicke (c · d = konst.).

λ (geprüfte Wellenlänge)	$c \cdot d \begin{cases} d = 50\ mm \\ c = 5 \cdot 10^{-8} \end{cases}$	$c \cdot d \begin{cases} d = 100\ mm \\ c = 2.5 \cdot 10^{-8} \end{cases}$	$c \cdot d \begin{cases} d = 150\ mm \\ c = 1.66 \cdot 10^{-8} \end{cases}$
650 $\mu\mu$	0 0097	0 0090	0 0995
395	0239	.0241	0243
550	.0380	.0380	.0378
515	.0320	.0319	0316
488	.0271	.0278	0270
468	.0237	.0236	.0235

Die drei in horizontaler Reihe stehenden Werte sollen konstant sein.

III Silber (N. Pihlblad).

A. Teilchengroße unbestimmbar klein (Lichtkegel im Ultramikroskop amikroskopisch). Geprüft wurde die Konstanz des Produktes c · d

λ	$c \cdot d \begin{cases} d = 2\ cm \\ c = 0.002\ \% \end{cases}$	$c \cdot d \begin{cases} d = 5\ cm \\ c = 0.008\ \% \end{cases}$	$c \cdot d \begin{cases} d = 25\ cm \\ c = 0.00016\ \% \end{cases}$
435.9	1 09	1 07	1.07
577—579	0.54	0.55	0.52

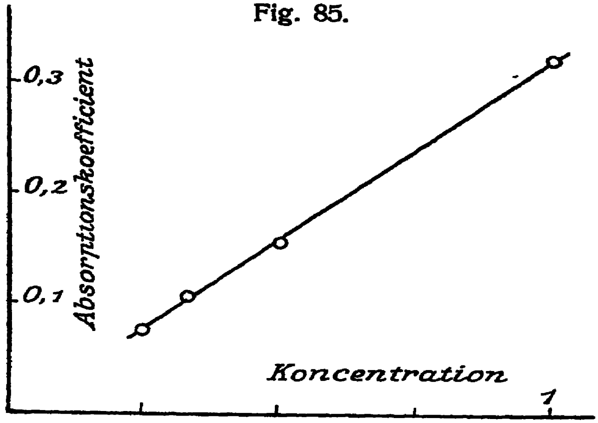
B. Teilchengröße: ca. 75 $\mu\mu$, geprüfte Wellenlängen, Schichtdicken und Konzentrationen wie bei A.

435.9	0.76	0.77	0.78
577—579	0.65	0.66	0.65

Die drei in horizontaler Reihe stehenden Werte sollen konstant sein.

Aus den Zahlen in Tab. 43 geht mit Deutlichkeit hervor, daß im Gegensatz zu den Befunden von O. Scarpa das Beersche Gesetz bei den von The Svedberg, L. Rolla und N. Pihlblad untersuchten Solen ausgezeichnete Gül-

Fig. 85.



Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Konzentration bei Goldsolen nach The Svedberg.

tigkeit besitzt. In anschaulicher Form zeigt dies die graphische Darstellung z. B. der Svedbergschen Versuche. Die Beziehung $\frac{c}{A} =$ konst. ist die Gleichung einer Geraden; Fig. 85 veranschaulicht die vortreffliche Übereinstimmung dieser Forderung mit der Beobachtung. Die einzigen stetigen Abweichungen könnte man in den Rollaschen Versuchen bei den Wellenlängen 515 und 468 erblicken, bei denen die Konstanten langsam fallen, und in der zweiten Versuchsreihe von N. Pihlblad (beim gröberen Sol) für die Wellenlänge 435.9, bei der umgekehrt ein schwaches Steigen bemerkbar ist. Indessen sind diese Abweichungen klein.

Es fragt sich nun, wie der Gegensatz zwischen O. Scarpas Messungen und den letztgenannten zu erklären ist. Auf-

schluß gibt mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit die Berücksichtigung des Dispersitätsgrades in den Versuchsreihen. Wie die in Tab. 43 angegebenen Dispersitätswerte zeigen, handelt es sich in fast allen Fällen von guter Übereinstimmung mit dem Beerschen Gesetz um sehr hoch disperse Sole; abgesehen von Versuch B bei den Pihlbladschen Untersuchungen (Teilchengröße ca. 75 μμ), bei denen, wie erwähnt, aber auch ein schwacher Gang der Konstanten zu beobachten ist, sind alle dem Lambert-Beerschen Gesetze folgenden Sole entweder direkt amikroskopisch oder doch hart an dieser Grenze, d. h. sehr hoch dispers[1]). In der Tat sind z. B. von L. Rolla besondere Maßregeln getroffen worden (Zusatz von Glyzerin usw.), um möglichst hoch disperse Systeme zu erhalten. Im Gegensatz hierzu sind die von O. Scala benutzten elektrisch oder auf gewöhnlichem chemischen Wege ohne besondere Maßregel hergestellten Sole zweifellos weniger dispers. Es ergibt sich also der interessante Schluß, daß das Lambert-Beersche Gesetz bei hochdispersen Metallsolen, nicht jedoch bei grob dispersen gilt. Dies ist aber nichts anderes als die schon oben auf S. 323 auf Grund rein theoretischer Erwägungen gezogene Folgerung, die also hiermit durch den Versuch als richtig erwiesen wird. Es wäre natürlich interessant und wichtig durch systematische Messung einer größeren Serie von Solen variierenden Dispersitätsgrades die auftretenden Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz genauer zu bestimmen. Wie erwähnt, geben die Scarpaschen Untersuchungen noch nicht einmal entscheidende Auskunft über den Sinn dieser Abweichungen.

6. *Experimentelles über das Lambert-Beersche Gesetz bei Molekular- und Iondispersoiden; Übergangserscheinungen; komplexe Fälle.*

Bei der überall hervorgehobenen außerordentlichen Wichtigkeit der Übergangserscheinungen zwischen Kolloiden und

[1]) Auch die Schätzungen von The Svedberg (Z. f. physik. Chem. l. c.), die sämtlich für die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bei Goldsolen sprachen, beziehen sich auf Teilchengrößen zwischen 1—5 μμ, d. h. ebenfalls auf hochdisperse Sole.

Molekulardispersoiden ist es von Interesse auf die Resultate der experimentellen Prufung des Lambert-Beerschen Gesetzes auch bei letzteren Systemen kurz hinzuweisen. Es hat sich gezeigt[1]), daß neben vielen Fällen von sehr guter Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung auch zahlreiche Lösungen nicht, oder, was besonders interessant ist, nur in bestimmten Konzentrationsgebieten dem Lambert-Beerschen Gesetze gehorchen. Besonders häufig nimmt die Absorption bei Verdünnung stärker ab als dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht; dies gilt speziell für Elektrolyte, während z. B. für Zuckerlösungen mehrfach Konstanz gefunden wurde (K. Vierordt, P. Glan, siehe H. Kayser, l. c.). Aber auch Zunahme der Absorption bei steigender Verdunnung sind bei Elektrolyten beobachtet worden, z. B. beim Eisenchlorid (s. w. u.). Es erscheint ohne weiteres einleuchtend, daß speziell in Elektrolyten bei der Verdünnung Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz, und zwar nach beiden Richtungen eintreten können. Ist z. B. das Ion der Hauptträger der Absorption, so muß bei Verdünnung mit der Anzahl der durch Dissoziation entstandenen Ionen auch die Absorption stärker zunehmen als die Konzentration. Ist das undissoziierte Molekul wesentlich fur die Lichtschwächung verantwortlich, so muß das Umgekehrte stattfinden. Findet hydrolytische Spaltung statt, so kann je nachdem, ob das hydrolytische Reaktionsprodukt oder das freie Ion stärker absorbiert, sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der Absorptionskonstanten mit steigender Verdunnung stattfinden. Ersteres gilt z. B. fur das System Eisenchlorid → Eisenhydroxyd + HCl, letzteres vielleicht für Systeme, in welchen bei der Hydrolyse aus einem farbigen Salz ein farbloses Hydroxyd entsteht usw.

Bei schwachen resp. Nichtelektrolyten scheinen nun aber auch noch andere, nicht so „ausgesprochen" chemische resp. elektrochemische Veränderungen der absorbierenden dispersen Phase bei der Verdunnung vor sich zu gehen. Es ist

[1]) Siehe z. B. die Zusammenstellung in H. Kayser, Spektroskopie (Leipzig 1905) 3, S. 20ff.; 109ff. usw.; allerdings fordert die theoretische Behandlung spez. der Frage nach der Absorption der Elektrolyte vielfach stark zum Widerspruch auf.

insbesondere von Fr. Stenger[1]) und B. Walter[2]) in zwei interessanten Arbeiten mit Nachdruck darauf hingewiesen worden, daß neben chemischen Änderungen eine Variation der Größe der absorbierenden Teilchen oder die Stufe ihrer „Aggregation oder Disgregation“, m. a. W. eine Variation ihres Dispersitätsgrades von Einfluß ist auf die Konzentrationsfunktion ihrer Absorption[3]). Derartige Dispersitätsvariationen treten aber nach diesen Autoren sehr häufig auf bei Konzentrationsänderungen, und speziell findet in konzentrierten Lösungen sehr häufig eine Aggregation der Moleküle zu größeren Komplexen statt, während von einer mittleren Verdünnung an lauter Einzelmoleküle angenommen werden können. Dementsprechend findet auch B. Walter, daß z. B. in Fluoreszeinlösungen das Lambert-Beersche Gesetz nur für die kleinen Konzentrationen $\frac{1}{32768} - \frac{1}{64}$ gilt, nicht jedoch für die konzentrierteren. Nachfolgende Tabelle 44 zeigt, wie mit steigender Konzentration die beobachteten Absorptionskoeffizienten immer kleiner werden als die berechneten.

Tab. 44.

Prufung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Fluoreszeinlosungen (nach B. Walter).

Konzentration	Absorptionskoeffizient beobachtet	Absorptionskoeffizient berechnet
$\frac{1}{800}$	0.965	(0 965)
$\frac{1}{400}$	878	.931
$\frac{1}{200}$	.602	.867
$\frac{1}{100}$	.230	.752

Die Absorption nimmt also unverhältnismäßig starker zu bei Verdünnung, als dem Lambert-Beerschen Gesetz

[1]) Fr. Stenger, Wiedem. Ann. 28, 201 (1886).

[2]) B. Walter, ibidem 36, 531 (1889).

[3]) Ebenso wie auf den Charakter der Absorption, d. h. auf die Farbe der Lösungen. Näheres hierüber siehe Kap. 8.

entspricht[1]), und B. Walter deutet dies durch die Annahme, daß die Absorption (und Fluoreszenz) der Anzahl von Einzelmolekülen entspricht, die erst in den verdünnteren Lösungen vollständig „disgregiert" sind. Andererseits lassen sich auch für die Existenz von größeren Aggregaten in den konzentrierten Lösungen Belege erbringen. So werden nach B. Walter nur konzentriertere Lösungen durch Säuren gefällt, ferner wird die Fluoreszenz, die der Absorption völlig parallel zu gehen scheint, verstärkt durch Temperaturerhöhung, was auf eine Disgregation schließen läßt, bei höheren Konzentrationen findet eine Farbveränderung, ein sprungweises Vorrücken bestimmter Absorptionsbänder statt, ganz analog dem Verhalten der hydrolytisch gespaltenen Salze (Eisen- und Kupferchlorid), endlich geben nur verdünntere resp. „vollkommene" Lösungen normale Kristalle usw. Interessant erscheint, daß B. Walter zwar nicht direkt von Kolloiden, wohl aber ständig von „unvollkommenen" oder „Halblösungen" spricht, welche bei höheren Konzentrationen auftreten. In der Tat liegt die Annahme nahe, daß die konzentrierteren Lösungen vielfach kolloide Dispersitätswerte erreichen, schon wegen der an und für sich hohen Molekulargewichte dieser wie vieler anderer organischer Farbstoffe.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß neben Polymerisation, Aggregation usw. auch eine weitere Art von Zustandsänderungen zu Besonderheiten bei der Verdünnung führen kann, die Assoziation mit dem Dispersionsmittel resp. die Solvatation. Da letztere Prozesse in ihrem Umfange mit der Konzentration variieren[2]), so kann auch das Absorptionsverhältnis hierbei nicht konstant bleiben bei der Annahme, daß die gebildeten Komplexe stärker oder schwächer absorbieren je nach ihrer Größe. Auf solche Vorgänge sind wahrscheinlich zu einem Teile die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetze zurückzuführen,

---

[1]) Interessanter Weise wird auch die Intensität des Fluoreszenzlichtes, die bekanntlich mit der Verdünnung zuerst stark wächst, konstant resp. proportional der Konzentration erst in den Verdünnungen, in denen auch das Beersche Gesetz gilt.

[2]) Die pro Molekel oder Ion gebundene Solvensmenge nimmt dabei höchstwahrscheinlich zu mit der Verdünnung entsprechend einer Exponentialformel; siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 9, 189 (1911).

die etwa Jod in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigt[1]).

Die im Vorangehenden beschriebenen Beispiele deuten auf eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades bei Verdünnung. Es sei nun auf Fälle verwiesen, in denen umgekehrt ein vorwiegend molekular- und iondisperses System durch Verdünnung kolloid und evtl. grob dispers werden kann. Derartige Beispiele haben wir bei der Entstehung z. B. kolloider Hydroxyde durch zunehmende Hydrolyse bei wachsender Verdünnung oder höherer Temperatur. In bezug auf das Verhalten der Absorption ist gerade das bekannteste Beispiel Eisenchlorid—Eisenhydroxyd + HCl von B. E. Moore[2]) ziemlich eingehend untersucht worden. Vorausgeschickt sei, daß die hydrolytische Entstehung des kolloiden Eisenhydroxyds bei Verdünnung oder Erhitzen Zeit braucht. Sehr demonstrativ kann dies veranschaulicht werden durch plötzliche Verdünnung etwa von 1 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Eisenchloridlösung auf ein Liter; die unmittelbar nach dem Vermischen betrachtete Lösung ist so gut wie farblos, wird aber bald gelbrot bis braunrot[3]). Es ist nun von Interesse, sich die Absorptionsverhältnisse vor, während und nach Beendigung der hydrolytischen Kolloidbildung zu vergegenwärtigen. Folgende Tab. 45 gibt eine derartige Auswahl von Zahlen nach B. E. Moore. Bemerkt sei, daß der Autor nicht die allgemeine Absorption, sondern ihre reziproke Größe, die Durchsichtigkeit (Transparenz) bestimmte.

Aus Abschnitt I in vorstehender Tabelle geht zunächst hervor, daß unmittelbar nach der Verdünnung die entstehenden Lösungen schwächer absorbieren als dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht. Und zwar werden die Abweichungen um so stärker, je verdünnter die Lösungen sind (vgl. Spalte A und B). Die Erklärung ist nach H. M. Goodwin (l. c.) die folgende: Unmittelbar nach Verdünnung tritt zunächst folgende Spaltung auf

$$Fe^{\cdot\cdot} + H_2O = FeOH^{\cdot} + H^{\cdot}$$

[1]) Siehe z. B die Arbeiten von E. Thiele, Z. f. physik. Chem. 16, 147 (1895); P. Waentig, ibid. 68, 513 (1909) usw.

[2]) B. E. Moore, Physical Review 12, 151 (1901).

[3]) Über parallele Änderungen der Leitfähigkeit siehe H. M. Goodwin, Z. f. physik. Chem. 21, 1 (1896); auch Antoni und Giglio, Gaz. chim. 25, 1 (1895).

Tab. 45.

Änderung der Durchsichtigkeit von Eisenchloridlösungen bei der hydrolytischen Bildung von kolloidem Eisenhydroxyd durch Verdünnen (nach B. E. Moore).

I. Durchsichtigkeit unmittelbar nach der Verdünnung.

λ geprüfte Wellenlange	Durchsichtigkeit A d=0.0032 cm c=0.8 norm	A d=4 cm c=0.0008 norm.	B d=0.0032 cm c=0.24 norm.	B d=4 cm c=0.0002 norm
5750	99.3	100	100	100
5500	97.9	99.1	100	100
5250	95.8	97 9	99.1	100
5000	92.9	94.8	97.2	100
4750	87.4	90.9	95.7	98.9
4500	70	80.9	84	94 5
4375	10 9	80.5	51	90
4250	—	70.5	—	83 5
4125	—	57.5	—	—
4000	—	24	—	61

II. Änderung der Durchsichtigkeit während der Kolloidbildung bei $\lambda = 5000$.

Zeit	Durchsichtigkeit bei den Konzentrationen 0.0012 norm.	0.0016 norm	0 0024 norm.
2′	97	95.7	94 6
4	96 5	95.3	94 5
8	94.8	94 8	94 3
14	—	94.1	—
12	92.2	—	—
20	89.8	93.1	94
30	84 8	91.2	—
40	80	89.7	93
1h	71	84 8	91 8
1h 20′	64 5	78.2	89.5
1h 40′	59.1	70 8	86.5
2h	54.9	63 8	81.9
2h 40′	48.3	57	71.8
3h	—	46	66.8
3h 20′	—	43	61

III. Durchsichtigkeit nach vollendeter Kolloidbildung.

λ geprüfte Wellenlänge	Durchsichtigkeit bei den Konzentrationen A = 0.0024 norm.	B = 0.0008 norm.
7000	85.5	93.2
6500	80.9	91.6
6000	73.1	87.6
5750	56	79.6
5500	37	65.9
5250	16.9	47.8
5000	5.2	32.5
4750	—	18.3
4500	—	9

Das Ion $FeOH^{\cdot\cdot}$ muß dabei farblos oder bedeutend weniger stark gefärbt sein als z. B. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$; es wäre dies also der oben auf S. 334 angegebene Fall. Dann schreitet die Hydrolyse weiter fort, d. h. es bildet sich das farbkräftige Ion FeO_3H_3 nach der Gleichung

$$x\,FeOH^{\cdot} + 2x\,OH' = (FeO_3H_3)^x,$$

resp. wenn noch undissoziiertes $FeCl_3$ anwesend ist $(FeCl_3)$ (FeO_3H_3) usw.[1]). Letzteres Reaktionsprodukt ist aber das kolloide Eisenhydroxyd, welches bekanntlich eine außerordentlich starke Färbung resp. Absorption besitzt. Wie Abschn. II der Tabelle zeigt, wird die Lichtschwächung um so stärker, je größer die Konzentration ist, je mehr oder je größere Komplexe von Eisenhydroxyd gebildet werden. Endlich zeigt Abschn. III die Absorptionsverhältnisse in den fertig gebildeten kolloiden Lösungen. Es zeigt sich, daß die Absorption der Kolloide außerordentlich viel stärker ist als die des noch nicht hydrolysierten Systems, wie aus dem Vergleich der Durchsichtigkeitswerte bei allen Wellenlängen hervorgeht (die Lösungen A resp. B. enthalten in Abschn. I und III dieselbe Menge Eisen). Außerdem ist, wie hier nur nebenbei bemerkt sei, der sichtbare Teil

[1]) Siehe z. B. Magnin de la Source, Compt. rend. 90, 1352; A. Sabanejew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1889, 515; Ref. Koll.-Zeitschr. 1, 87 (1906); G. Malfitano, Koll. Beitr. 2, 142 (1910); J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 7. 77 (1910) usw.

des Spektrums beträchtlich zusammengezogen, verglichen mit dem des Systems im Anfangszustande: Beim Kolloid hört die Sichtbarkeit schon bei viel größeren Wellenlängen auf.

7. Absolute Absorptionswerte in Kolloiden; Farbkraft; analytische Verwendung von Kolloidfärbungen.

Reduziert man Absorptionsmessungen auf die Einheit von Schichtdicke und Konzentration (z. B. auf 1 cm und 1 % oder auf molare Konzentrationen) so erhält man den spezifischen Absorptionskoeffizienten $A_0 = \log \frac{J_0}{J}$, wobei wieder die oben bezeichneten Größen angewandt worden sind. Dieser spezifische Absorptionskoeffizient gibt ein Maß für die individuelle Durchsichtigkeit einer Lösung; ist letztere gefärbt, so ist ihre Farbkraft um so größer, je höher der Wert des spezifischen Absorptionskoeffizienten ist.

Es ist nun für viele, insbesondere suspensoide Kolloide geradezu charakteristisch, daß der Wert ihres spezifischen Absorptionskoeffizienten außerordentlich groß ist, m. a. W., daß Kolloide außerordentlich farbkräftig sind. Beobachtungen über die abnorme Farbkraft von Kolloiden sind schon sehr frühzeitig angestellt worden. Bereits B. J. Richter[1]) (1802) spricht sich darüber aus, daß „die färbende Kraft dieses so fein zerteilten Goldes sehr groß ist". Dann hat u. a. H. Schulze[2]) (1882 und 1883) auf die überaus große Färbekraft von Arsen- und Antimontrisulfidsolen hingewiesen. Ein Teil Arsentrisulfid in 100000 Teilen zeigt im Literkolben noch „unverkennbar" eine lichtgelbe Farbe, und beim Antimontrisulfidsol ist die entsprechende Empfindlichkeit gar 1:1000000. Was die reziproke Erscheinung, das Undurchsichtigwerden bei gewissen Schichtdicken anbetrifft, so gibt schon R. Schneider[3]) fur das „Tingierungsvermögen" von kolloidem Wismut an, daß eine Lösung 1:1000 noch dunkelrotbraun resp. „Portwein-artig" wäre. Silberhydrosol ist nach A. J. Prange[4]) bereits in einer Schicht von

---

1) Siehe Wilh. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 4, 11 (1908).

2) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 431 (1832); 27, 320 (1883).

3) R. Schneider, Liebigs Ann. (2) 88, 45 (1853).

4) A. J. Prange, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 9, 121 (1890).

1 cm bei einer Konzentration von 0.07 % völlig undurchsichtig, und kolloides Silber in Äthylalkohol (Organosol) ist nach E. A. Schneider[1]) bei einer Konzentration von 0.1746 % Silber schon in 2 mm dicken Schichten undurchsichtig.

Bei dieser außerordentlich hohen Farbkraft namentlich suspensoider Kolloide erscheint es plausibel, daß manche analytische Methoden speziell zur qualitativen Erkennung minimaler Stoffmengen darauf beruhen, das gesuchte Metall in seinen kolloiden Zustand zu versetzen, um es auf diese Weise erkennbar zu machen. Bei dem kolloidchemischen Nachweis von Metallspuren handelt es sich daher um geeignete Leitung von Reduktionsreaktionen zu kolloiden Endprodukten. Um die Empfindlichkeit dieser Farbreaktionen zu demonstrieren, seien aus den eingehenden und systematischen Arbeiten von J. Donau[2]) die in Tab. 46 enthaltenen Zahlenbeispiele angeführt. Es handelt sich dabei um Reduktionen von Metallsalzen zu kolloiden Endprodukten einmal in geschmolzenen Salzen (Borax- und Phosphorsalzperle), andrerseits durch organische Reduktionsmittel; zur Erkennung geringfügigster Färbungen wird das Mikroskop gebraucht (mikrochemische Methoden).

Wie ersichtlich gehören die kolloidchemischen Methoden zu den allerempfindlichsten, ja beim Gold und Platin übertreffen sie hierin sogar die Spektralanalyse. Ähnlich empfindlich, in manchen Fällen sogar noch empfindlicher sind die Reaktionen, die zu kolloiden resp. hochdispersen Verbindungen (Sulfiden, Cyaniden usw.) führen, wie z. B. die bekannte Berlinerblau-Reaktion zeigt. Von J. Donau sind speziell solche Sulfidfallungen mit Faden (Schießbaumwolle) vorgenommen worden, die mit Schwefelnatrium und Zinksulfat vorher imprägniert worden waren. Die bei der Sulfurierung entstandene Kolloidfärbung wurde wieder mikroskopisch untersucht und auf ihre Empfindlichkeit hin bestimmt. In folgender Tabelle 47 finden sich einige Beispiele.

---

1) E. A. Schneider, Ber d. d. chem. Ges. 25, 1164 (1892).

2) J. Donau (z. T. mit F. Emich), Ber. k. trim. Akad. Mathem. naturw. Kl. 113, 180, 541 (1904); 14, 1169 (1905); Lieben-Festschrift, 651 (1806); Koll.-Zeitschr. 2, 273 (1908); Monatshefte f. Chem. 25, 545, 913 (1904); ferner Autoref. in Koll.-Zeitschr. 3, 184ff. (1908).

Tab. 46.
Analytischer Nachweis von Metallspuren durch Reduktion zu farbigen kolloiden Systemen (nach J. Donau).

Metall	Methode	Letzte nachweisbare Menge in Milliontel Milligramm (0.000000 00x gr)
Gold	Mikrochemisch durch Zinnchlorür (nach Behrens)	2000
	Makroskopisch durch Färbung der Filterasche (nach Döring)	250
	Makrochemisch im Reagensglas durch Erzeugung von Goldpurpur (nach Carnot)	250
	Spektralanalytisch	130
	Durch kolloide Färbung der Phosphorsalzperle (nach J. Donau)	30
	Idem; Boraxperle (J. Donau)	25
	Mikrochemisch durch kolloide Färbung der Seidenfaser (J. Donau) . . .	2
Silber	Makrochemisch als Chlorsilber . . .	1000
	Kolloidchemisch durch Färbung der Phosphorsalzperle (J. Donau) . . .	200
	Idem; Boraxperle (J. Donau)	180
	Mikrochemisch als Chlorsilber (Behrens)	100
	Spektralanalytisch	50
Platin	Makrochemisch (Färbung durch Jodkalium)	250
	Spektralanalytisch	130
	Kolloidchemisch durch Färbung der Phosphorsalzperle (J. Donau)	80
	Idem; Borax (J. Donau)	50
	Mikrochemisch als Thallochlorplatinat (Behrens)	5

Auch hier zeigt sich in allen Fällen eine ganz außerordentliche Empfindlichkeit, die in der Regel die bekannten mikrochemischen Methoden von H. Behrens weit übertrifft.

Ferner sind auch von The Svedberg[1]) systematische quantitative Bestimmungen über die Farbkraft von Hydroso-

[1]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909).

Tab. 47.
Analytischer Nachweis von Metallspuren durch Bildung kolloider Sulfidniederschläge usw. auf der Faser (nach J. Donau).

Metall	Letzte nachweisbare Menge in Milliontel Milligramm: Kolloidchemisch durch Fadenfärbung (J. Donau)	Mikrochemisch (nach H. Behrens)
Arsen	10	35
Antimon	1	80
Gold (+ nachträgliche Reduktion z. koll. Metall)	3	* 2000
Kupfer (+ Umwandlung in die Ferrocyanverbindung)	8	30
Silber (+ Reduktion z. koll. Met.)	5	100
Quecksilber	5	40
Blei (+ Umwandlung in Chromat)	8	30
Wismut (+ Umwandl. in Chromat und Red. z. koll. Metall)	8	130
Kadmium (Räucherung in NH_4SH)	6	10
Eisen (Räucherung in NH_4SH + Berlinerblaureaktion)	8	70
Kobalt (Raucherung in NH_4SH)	0.3	20
Nickel (idem)	0 3	8

len veroffentlicht worden. Dieser Autor definiert die genannte Große als $\frac{1}{\lim k}$, wobei lim k derjenige Wert der Beerschen Konstante $k = d.c$ (d = Schichtdicke, c = Konzentration) ist, der bei einer Schichtdicke von maximal 2 Metern und entsprechend moglichst kleiner Konzentration gerade noch bestimmt werden konnte; lim k ist dann direkt proportional der kleinsten Konzentration, die eine 2-Meterschicht gerade noch färbt, $\frac{1}{\lim k}$ dementsprechend proportional der größten färbenden Verdunnung oder der „Farbkraft"[1]). Fol-

[1]) Zur experimentellen Bestimmung der „Farbkraft" sei noch bemerkt, daß man statt der Zweimeterröhre von Svedberg offenbar auch ein kürzeres Gefäß verwenden könnte, in welchem das Licht durch Spiegelung, z. B. durch totale Reflexion an geeignet gestellten Glasplatten usw., in gebrochenem Wege eine größere Schicht-

gende Tabelle 48 enthält die Zusammenfassung der Svedbergschen Bestimmungen über die Färbkraft verschiedener disperser Systeme.

Tab. 48.

Farbende Kraft von ion-, molekular- und kolloiddispersen Phasen (nach The Svedberg).

Natur der dispersen Phase	$\frac{1}{\lim k}$
$Cu^{\cdot\cdot}$ = Ion	$1 \cdot 10^2$
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ = Ion	$2 \cdot 10^2$
$Au^{\cdot\cdot\cdot}$ = Ion	$5 \cdot 10^3$
$Fe(SCN)_3$ = Molekül	$1{,}5 \cdot 10^4$
Fuchsin = Molekül	$5 \cdot 10^4$
Fe_2O_3 = Kolloid	$5 \cdot 10^4$
As_2S_3 = Kolloid	$1 \cdot 10^5$
Au = Kolloid	$2 \cdot 10^6$

Schließlich sei noch kurz auf die enorme Farbkraft hingewiesen, welche die merkwürdigen blau usw. gefärbten Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak aufweisen. Es lassen sich eine ganze Anzahl von Gesichtspunkten hervorheben, die auf den kolloiden Charakter dieser Lösungen namentlich bei höhern Konzentrationen und niedern Temperaturen schließen lassen[1]), so daß hier vielleicht auch ein Beispiel der ungewöhnlichen Farbkraft von Stoffen gerade in kolloidem Zustande vorliegt. Was den Wert der Absorptionskonstante anbetrifft, so sei nur erwähnt, daß schon N. Seely 1870 feststellte, daß z. B. das in flüssigem NH_4 gelöste Na stärker färbt als Anilinblau in Wasser.

---

dicke durchläuft. Wie ersichtlich, konnte auf diese Weise die experimentell zugangliche maximale Schichtdicke erheblich vergrößert werden. Sodann kann in gleicher und vermutlich experimentell noch bequemerer Weise statt der kleinsten färbenden Konzentration (bei maximaler Schichtdicke) auch die kleinste Konzentration der Farbkraft bestimmt werden, welche bei minimaler Schichtdicke (also z. B. in einem sehr spitzwinkligen Hohlprisma) völlige Absorption oder „Undurchsichtigkeit" bewirkt. Letztere Versuche entsprechen offenbar den qualitativen Angaben von R. Schneider und A. J. Prange (s. o.); erstere Methoden den entsprechenden Angaben von H. Schulze usw.

[1]) Siehe Wo. Ostwald, Koll. Beih. 2, 437ff. (1911).

8. Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbkraft kolloider Lösungen.

Aus der vorstehenden Tabelle nach The Svedberg ergibt sich nun beim Vergleich der Farbkraft verschieden disperser Phasen das interessante Resultat, daß kolloide Phasen häufig stärker absorbieren als molekular- und iondisperse Systeme. Im speziellen zeigt sich, daß z. B. kolloides Gold stärker absorbiert als Goldion; es erscheint weiterhin einleuchtend und ergibt sich sofort aus dem Augenschein, daß eine gröbere z. B. geflockte Goldsuspension desselben Gehaltes wiederum weniger stark gefärbt ist als kolloides Gold. Die Farbkraft ein und desselben chemischen Stoffes erreicht m. a. W. bei mittleren z. B. kolloiden Dispersitätswerten ein Maximum, um sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Dispersitätswerten wieder abzunehmen. Von The Svedberg[1]) ist dies Verhalten in mehreren interessanten Arbeiten eingehend studiert worden. Von seinen Resultaten seien die folgenden angeführt.

Um zunächst Sole von stetig variierendem Dispersitätsgrade herzustellen, wandte The Svedberg eine teilweise schon den älteren Kolloidforschern bekannte Regel an, gemäß welcher bei der Entstehung kolloider Lösungen als besonderer Formen von Niederschlägen (z. B. bei der Reduktion von Metallsalzlosungen) die entstehenden Systeme um so höher dispers sind, je verdunnter die Ausgangslosungen gewählt werden. Naheres über dies Gesetz, das in wesentlich erweiterter Form zuerst von P. P. von Weimarn (1906) ausgesprochen wurde, ist in den Lehrbuchern der Kolloidchemie einzusehen. Fur den vorliegenden Zweck genügt die Feststellung, daß von The Svedberg die Anwendbarkeit der genannten Regel für die von ihm benutzten Systeme direkt durch ultramikroskopische Teilchenbestimmung erwiesen wurde.

Reduzierte The Svedberg nun z. B. Goldchlorid verschiedener Konzentration mit Hydrazinchlorhydrat, so erhielt er die in Tab. 49 wiedergegebenen Absorptionsresultate.

---

[1]) The Svedberg, l. c.; ferner Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909); 5, 318 (1909); Z. f. physik. Chem. 65, 624 (1909); 66, 752 (1909); 67, 105, 249 (1909); (m. N. Pihlblad) 74, 513 (1910).

Tab. 49.
Abhängigkeit der Farbkraft von Goldsolen vom Dispersitätsgrade
(nach Versuchen von The Svedberg).

1. Goldkonzentration des Reduktionsgemisches	2 c Beobachtungskonzentration	3. d Schichtdicke in cm	4. lim k	5. $\frac{1}{\lim k}$ (x 10^3) = Farbkraft	6. Teilchengröße (ultramikrosk. geschätzt)	7. Farbe der Lösung
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$ norm.	1	$5 \cdot 10^{-4}$	2	343 $\mu\mu$	Blaugrau
$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	1	$2 \cdot 10^{-4}$	5	—	Blau
$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	1	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	77	—	Blau
$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	1	$5 \cdot 10^{-6}$	200	37	Fuchsinrot
$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	1	$4 \cdot 10^{-6}$	250	—	"
$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	1	$5 \cdot 10^{-6}$	200	20	"
$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	1	$8 \cdot 10^{-6}$	125	—	"
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1	$1 \cdot 10^{-5}$	100	(< 13)	"
$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	1	$2 \cdot 10^{-5}$	50	↓ noch kleiner	"
$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	200	$6 \cdot 10^{-5}$	17		"
$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	200	$4 \cdot 10^{-5}$	25		"
$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	200	—	—		nicht erkennbar

Zunehmender Dispersitätsgrad ↓ (Spalte 1)

kontinuierlich zunehmender Dispersitätsgrad ↓ (Spalte 6)

Es zeigt sich also ein ausgesprochenes **Maximum** etwa bei den Reduktionskonzentrationen $7{,}5 \cdot 10^{-4}$—$3{,}3 \cdot 10^{-4}$ oder bei einer Variation der Teilchengröße zwischen 37 und 38 $\mu\mu$. Das hiermit umgrenzte Dispersitätsgebiet kann als typisch für Kolloide, speziell für Metallsole gelten. Eine graphische Darstellung dieses Verhaltens geben Fig. 86 und Fig. 87[1]).

Von besonderem Interesse erscheint die Tatsache, daß die Farbkraft des kolloiden Golds bei sehr hohen Dispersitätswerten wieder abnimmt, und sich damit dem Verhalten des **Goldions** nähert. Denn für die Farbkraft des letzteren fand **The Svedberg**, wie aus Tab. 48 hervorgeht, für $\frac{1}{\lim k}$ nur einen Wert von $5 \cdot 10^{-3}$ (statt $250 \cdot 10^{-3}$ beim farbkräftigsten Goldsol). In folgender Tab. 50, sowie in Fig. 88 ist das

Tab. 50.

Abhängigkeit der Farbkraft hochdisperser Goldsole vom Dispersitätsgrad (nach The Svedberg).

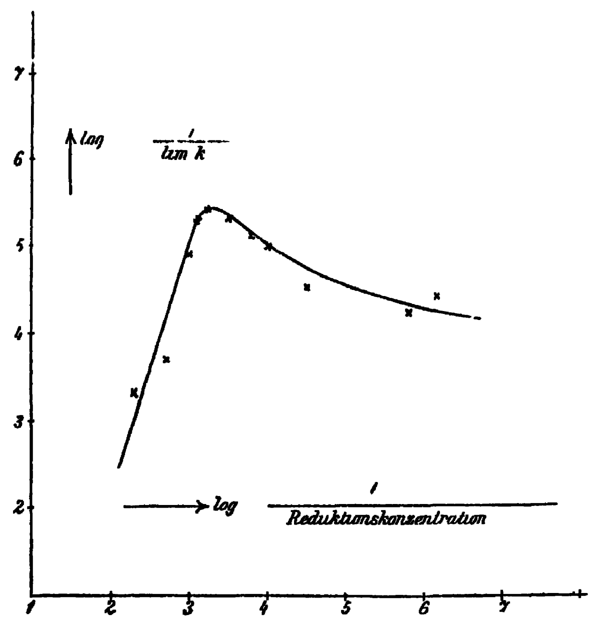
Reduktions-konzentration	Beobachtungs-konzentration	Schichtdicke in cm	lim k = rezipr. Farbkraft	Farbe der Lösung
$1 \cdot 10^{-3}$ norm	$2 \cdot 10^{-5}$ norm.	1	$2 \cdot 10^{-5}$	braun; n längerem Stehen blau
$3.3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	1	$6 \cdot 10^{-6}$	rubinrot
$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	1	$1.9 \cdot 10^{-5}$	gelbrot; n längerem Stehen rubinrot
$1 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-7}$	200	$2.5 \cdot 10^{-5}$	gelbrot
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	200	$1 \cdot 10^{-4}$	rotgelb
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	200	$1 \cdot 10^{-4}$	rotgelb
$1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	200	$5 \cdot 10^{-5}$	rotgelb

Verhalten dieser interessanten Übergangssysteme zu molekular- und iondispersen Lösungen nochmals eingehend, und zwar an Goldsolen studiert worden, die mit ätherischer

---

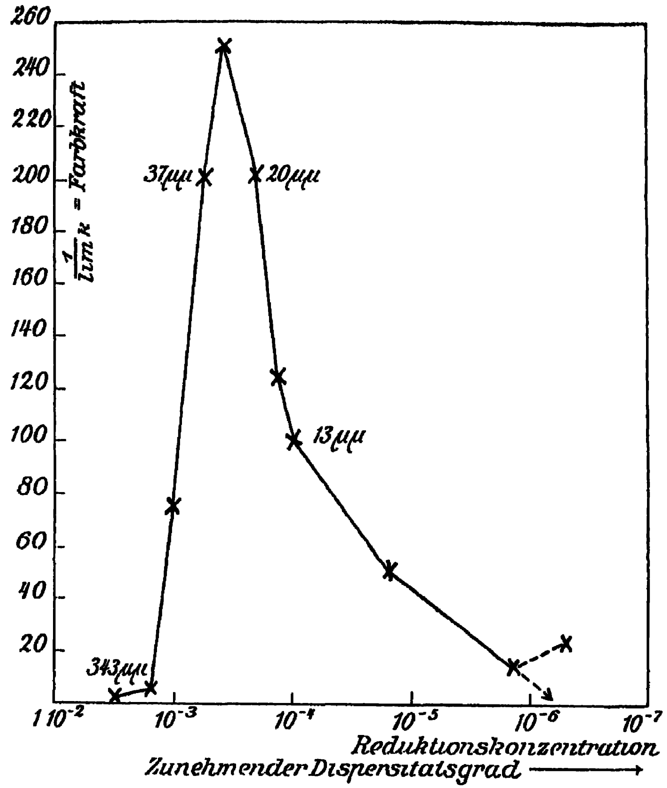
[1]) **The Svedberg** benutzt bei seinen graphischen Darstellungen die abgeleiteten Größen $\log \frac{1}{\lim k}$ und $\log \frac{1}{\text{Reduktionskonzentr.}}$. Der größeren Anschaulichkeit halber ist in Fig. 87 auch eine bildliche Darstellung der direkt gemessenen Größen gegeben worden, wie sie sich in Tab. 49 finden; Spalte 5 ist dabei neu berechnet worden.

Fig. 86.



Abhängigkeit der Farbkraft von Goldsolen vom Dispersitätsgrade (nach The Svedberg).

Fig. 87.



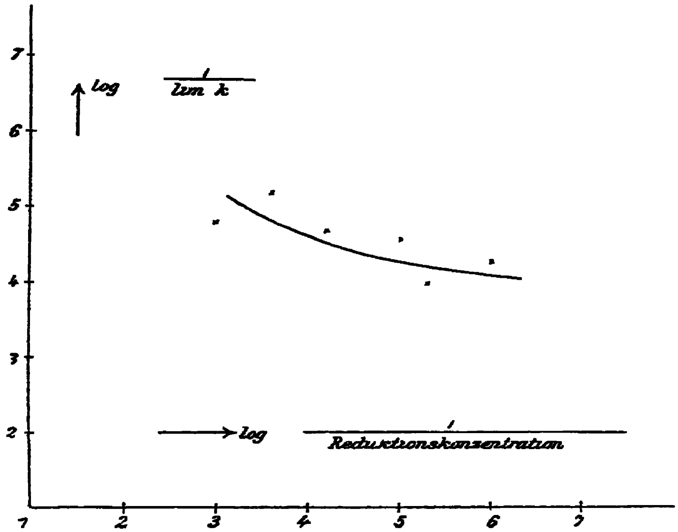
Abhängigkeit der Farbkraft von Goldhydrosolen von ihrem Dispersitätsgrad (nach Versuchen von The Svedberg).

Kolloides Gebiet. Dispersitätsgrad nimmt zu in beiden Figuren von links nach rechts.

Phosphorlösung reduziert worden waren. Als besonders wichtig ist zu betonen, daß diese Sole sämtlich unter dem Ultramikroskop keine Einzelteilchen mehr zeigten, d. h. Teilchen enthielten, die (wenigstens in frischem Zustande) kleiner als ca. 5 $\mu\mu$ waren.

Man erkennt (siehe spez. Fig. 88), daß innerhalb der ziemlich großen Versuchsfehler auch in dieser speziellen Versuchsserie die Farbkraft wieder abnimmt mit steigendem Dispersitätsgrade.[1])

Fig. 88.



Abhängigkeit der Farbkraft hochdisperser Goldsole vom Dispersitätsgrad (nach The Svedberg).

Übergangsgebiet zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen.

(Teilchengröße kleiner als ca. 10 $\mu\mu$)

Es ist besonders wichtig, daß nicht nur Goldsole, sondern z. B. auch Eisenhydroxyd- und Arsentrisulfidsole, die in analoger Weise untersucht wurden, das gleiche Resultat ergaben[2]): auch hier trat bei mittleren Dispersitätswerten ein Maximum der Farbkraft auf. Die folgenden Tabellen 51 und 52, sowie Fig. 89 und 90 enthalten die Resultate.

---

[1]) Weitere, analoge Resultate ergebende Versuche an Goldsolen müssen in den zitierten Arbeiten von The Svedberg eingesehen werden.

[2]) Siehe hierzu auch den folgenden Paragraphen.

Fig. 89

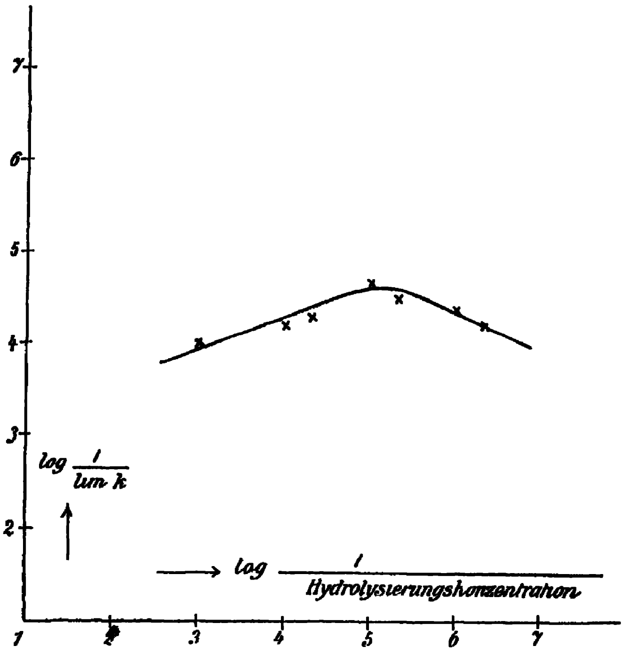
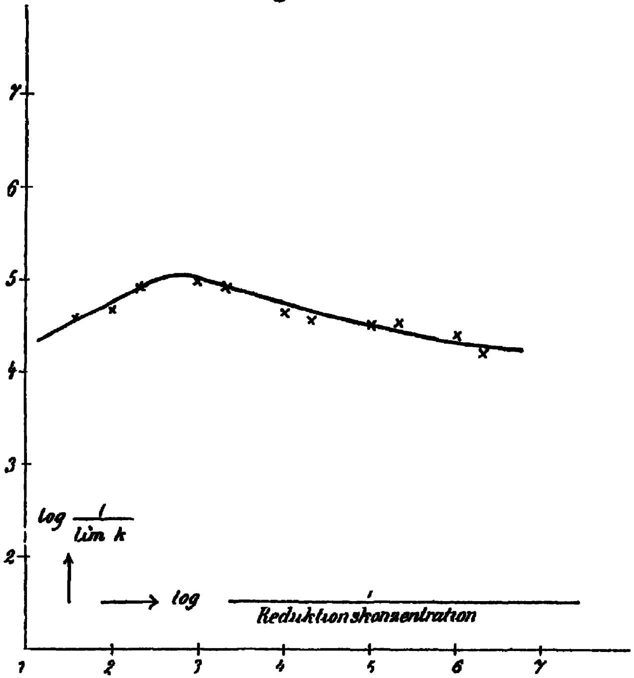


Fig. 90.



Abhängigkeit der Farbkraft vom Dispersitätsgrad bei Eisenhydroxyd- und Arsentrisulfidsolen (nach The Svedberg)

Eisenhydroxydsol. Arsentrisulfidsol.

Gleichsinnig mit der reziproken Hydrolysierungs- resp. Reduktionskonzentration nimmt der Dispersitätsgrad zu (von links nach rechts).

Tab. 51.

ıfluß des Dispersitatsgrades auf die Farbkraft von Eisenhydroxydsolen (nach The Svedberg).

zentration des :nchlorids	Beobachtungs-konzentration	Schichthöhe in cm	lim k = rezipr. Farbkraft	Farbe der Lösung
. · 10^{-3}	$1 \cdot 10^{-4}$	1	$1 \cdot 10^{-4}$	braunrot
. · 10^{-4}	$3 \cdot 10^{-7}$	200	$6 \cdot 10^{-5}$	„
; · 10^{-5}	$2.5 \cdot 10^{-7}$	200	$5 \cdot 10^{-5}$	„
. · 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-7}$	200	$2 \cdot 10^{-5}$	„
; · 10^{-6}	$1.5 \cdot 10^{-7}$	200	$3 \cdot 10^{-5}$	„
; · 10^{-6}	$1.4 \cdot 10^{-7}$	200	$2.8 \cdot 10^{-5}$	„
. · 10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$	200	$4 \cdot 10^{-5}$	„
; · 10^{-7}	$2\,5 \cdot 10^{-7}$	200	$5 \cdot 10^{-5}$	„
. · 10^{-7}	$1 \cdot 10^{-7}$	200	—	nicht mehr erkennbar

Tab. 52.

:influß des Dispersitätsgrades auf die Farbkraft von Arsentrisulfidsol (nach The Svedberg).

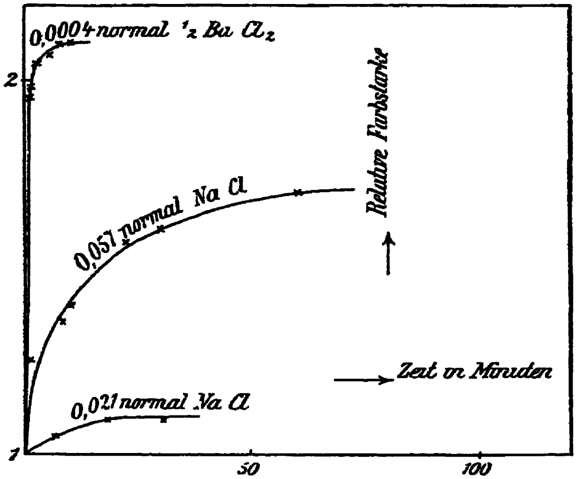
ızentration :r As_2O_3	Beobachtungs-konzentration	Schichthohe in cm	lim k = rezipr. Farbkraft	Farbe der Lösung
10^{-2} norm.	$2\,5 \cdot 10^{-5}$	1	$2\,5 \cdot 10^{-5}$	gelb
10^{-2}	$2\,2 \cdot 10^{-5}$	1	$2.2 \cdot 10^{-5}$	„
10^{-3}	$1\,3 \cdot 10^{-5}$	1	$1\,3 \cdot 10^{-5}$	„
10^{-3}	$1 \cdot 10^{-5}$	1	$1\ \ 10^{-5}$	„
10^{-4}	$1\,3 \cdot 10^{-5}$	1	$1\,3 \cdot 10^{-5}$	„
10^{-4}	$2 \cdot 10^{-5}$	1	$2 \cdot 10^{-5}$	„
10^{-5}	$2\,5\ \ 10^{-5}$	1	$2\,5 \cdot 10^{-5}$	,
10^{-5}	$1\,5 \cdot 10^{-7}$	200	$3\ \ 10^{-5}$	„
10^{-6}	$1\,3\ \ 10^{-7}$	200	$2\,6 \cdot 10^{-5}$	„
10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$	200	$4\ \ 10^{-5}$	„
10^{-7}	$3 \cdot 10^{-7}$	200	$6 \cdot 10^{-5}$	„
10^{-7}	$1 \cdot 10^{-7}$	200	—	nicht mehr erkennbar

ı. Einfluß von Zu-ıtzen usw. auf die 'arbkraft kolloider Lösungen.

Um den Einfluß des Dispersitatsgrades auf die Farbkraft möglichst an ein und demselben Hydrosol zu bestimmen, benutzte The Sved-rg (l. c.) die Wirkung von Zusätzen speziell Elektrolyten. ɜse Wirkung besteht bekanntlich bei größeren Konzentra-

tionen der Zusätze in der Koagulation der kolloiden Phase, d. h. in der Verringerung ihres Dispersitätsgrades bis auf mikro- und makroskopische Werte. Dagegen bewirken kleinere Zusätze häufig nur ein sehr allmähliches Anwachsen der Teilchen, so daß erst nach langerer Zeit, falls überhaupt, Ausfallung eintritt. The Svedberg beobachtete nun die Variation der Farbstärke während dieses Prozesses, der also mit einer kontinuierlichen Verringerung des Dispersitätsgrades einherging, und fand folgende Resultate.

Fig. 91.



Zeitliche Zunahme der Farbkraft von Goldsolen im Vorstadium der Koagulation (nach The Svedberg)

Bei Zusatz von koagulierenden Stoffen z. B. Salzen in Konzentrationen, die unterhalb der zur grobdispersen Ausfällung nötigen Werte lagen, nahm mit der Zeit die Farbkraft bedeutend zu entsprechend einer kontinuierlichen Kondensation oder Verringerung des Dispersitätsgrades. Es handelt sich m. a. W. um ein zeitliches Durchlaufen der rechten Kurvenhälfte in den vorangehenden Figuren (86—90) von rechts nach links, d. h. von sehr hochdispersen Anfangssystemen an. Tatsächlich besaßen auch die von The Svedberg benutzten Goldsole eine ultramikroskopisch geschätzte Teilchengröße von ca. 2—6 μμ, oder aber

waren noch höher dispers. Tab. 53 und Fig. 91 enthalten einige dieser Messungen[1]).

Tab. 53.
Einfluß von Zusätzen auf die Farbstärke von Goldhydrosolen (nach The Svedberg).

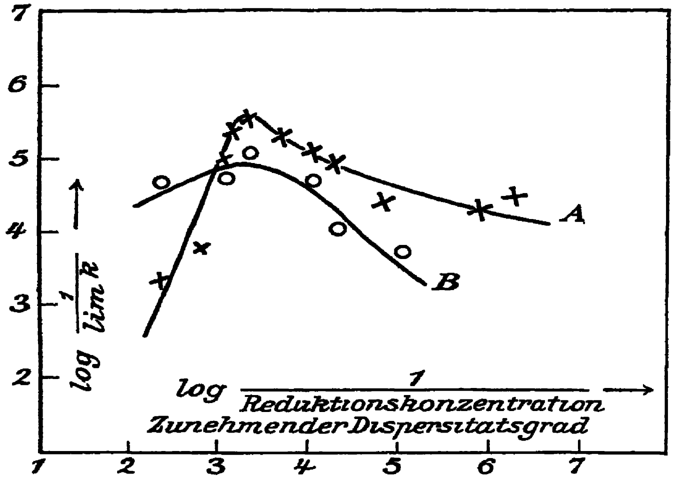
Zusatz	Zeit nach dem Zusatz	Farbkraft in mm Schichtdicke der ursprünglichen Lösung	Relative Farbkraft
1 021 Mol. $NaCl$	0	20.0	1.00
	6	21.0	1.05
	10	21.7	1.09
	31	21.7	1.05
0.057 Mol. $NaCl$	0	20.0	1.00
	1	25.0	1 25
	8	27 0	1.35
	10	28.0	1 40
	22	30 5	1.57
	20	32.0	1.60
	60	34.0	1.70
	65	hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau	
0 005 Mol. $^1/_2$ $BaCl_2$	0	20 0	1.00
	2	39 0	1.95
	3	hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau	
0 002 Mol. $^1/_2$ $BaCl_2$	0	20.0	1.00
	1	36.0	1 95
	2	hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau	
0 0004 Mol. $^1/_2$ $BaCl_2$	0	20.0	1 00
	1	39.0	1.95
	$1^1/_2$	39 5	1 98
	$2^1/_2$	41.0	2 05
	5	41.5	2.07
	$7^1/_2$	42 0	2 10
	10	42 0	2.10
	15	hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau	
25% Harnstoff	0	20 0	1 00
	2	20.0	1 00
	51	20 0	1.00

[1]) Über weitere derartige Messungen mit Berücksichtigung der Lage des Absorptionsmaximums (m a. W. der Wellenlänge des absorbierten Lichtes) siehe Kapitel 8.

Aus der Tabelle und aus Fig. 91 ist zu ersehen, daß das stärker koagulierende zweiwertige $BaCl_2$ auch in kleineren Konzentrationen die Farbverstärkung hervorruft, ferner, daß der nicht koagulierende Harnstoff auch keine Variation der Farbstärke verursacht. Die Kurven sind außerordentlich regelmäßig und laden zu einer eingehenderen quantitativen Bestimmung und Berechnung ein.[1])

Außer Variation der Reaktionskonzentration und Verwendung von kondensierenden Elektrolyten ist von The

Fig. 92.



A ohne Gelatine, B mit Gelatine
Abhängigkeit der Farbkraft von Goldsolen von ihrem Dispersitätsgrad (nach Versuchen von The Svedberg).

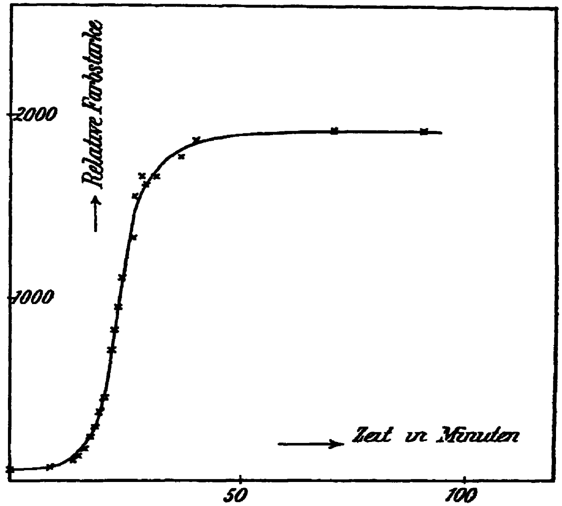
Svedberg (l. c.) noch ein drittes Mittel angewandt worden, um Sole stetig variierenden Dispersitätsgrades studieren zu können. Es besteht in dem Zusatz von andern, aber emul-

---

[1]) Die Kurven scheinen die analoge Gestalt zu haben, wie die nach den Friedländerschen Versuchen über die spontane Trübungszunahme von Kolophoniumsuspensionen gezeichneten (siehe Fig. 2 S. 24) Auch bei den obigen Zahlen ergibt ein Berechnungsversuch nach der „monomolekularen" Geschwindigkeitsgleichung $\frac{\log F - \log F_0}{t} = \cdot 4343\, k$ oder auch $\frac{\log F_1 - F_2}{t_2 - t_1}$, worin F, F_0, F_1 usw. die Farb-

soiden Kolloiden z. B. von Gelatine und Leim zu den Reaktionsgemischen. Wie aus den Lehrbüchern der Kolloidchemie zu ersehen ist, wirken diese Zusätze verlangsamend auf die Kondensation der zunächst, etwa bei einem Reduktionsvorgang, gebildeten Molekule zu gröberen Komplexen. Es gelingt durch diese Herabsetzung der Bildungsgeschwindigkeit größerer Komplexe Dispersitätsstadien zu fixieren resp. wenigstens einer zeitweiligen Beobachtung zugänglich zu machen, die bei der Reaktion ohne Zusatz hierfür zu

Fig. 93.



Zeitliche Zunahme der Farbstarke von hochdispersen Goldsolen bei Gelatinezusatz (nach The Svedberg)

schnell durchlaufen werden. Dies gilt insbesondere fur die höchst dispersen Stadien, in denen anscheinend die Kondensationsgeschwindigkeit besonders groß ist.

Vergleicht man nun die Variationen der Farbkraft der aus den gleichen Reaktionsgemischen, aber mit oder ohne Gelatinezusatz hergestellten Goldsole, wie dies in Fig 92

stärken, t usw die Zeit bedeutet, mit der Zeit stark abfallende Konstanten. Dagegen scheint auch hier eine Exponentialfunktion $F = k_1 t^m$ Geltung zu haben (mit einem „Herausfallen" der ersten Ablesung), wovon sich der Verfasser auf graphischem Wege überzeugt hat.

durch Eintragen beider Versuchsserien in ein Koordinatenfeld besonders gut ermöglicht wird, so ergeben sich eine ganze Reihe Unterschiede[1]). The Svedberg hebt besonders hervor, daß die Gelatinekurve nach Erreichung des Maximums „viel steiler abfällt, so daß z. B. für die Reaktionsverdünnung $1 \cdot 10^{-5}$ die Größe $\frac{1}{\text{lim } k}$ mit Gelatinezusatz den Wert $5 \cdot 10^{-3}$ und ohne denselben $5 \cdot 10^{-4}$ hat, d. h. bei gegebener Reduktionsverdünnung ist die Farbstärke der gebildeten kolloiden Goldlösung bei Zusatz von Schutzkolloid viel kleiner als in reinem Wasser. Dies hat offenbar seinen Grund in einer verzögernden Einwirkung des Schutzkolloids auf die Kondensationsgeschwindigkeit der reduzierten Goldmoleküle“ (The Svedberg, l. c.).

Die nähere Überlegung, sowie die Betrachtung von Fig. 92 zeigt nun, daß diese beiden von Svedberg hervorgehobenen Unterschiede nur bei Berücksichtigung des rechten Kurvenschenkels Geltung haben, nicht jedoch für die gesamten Kurven resp. die linken Kurvenschenkel. Vielmehr ergibt die Theorie, nach welcher ein Gelatinezusatz nur die Geschwindigkeit der Kondensation herabsetzt, und zwar bei allen Konzentrationen um den gleichen Bruchteil, daß die Gelatinekurven gestaltlich völlig identisch mit den „reinen“ Kurven sein mußten, nur verschoben nach den größeren Konzentrationen resp. den kleinern Verdünnungen. Tatsächlich wird aber auch dieser Schluß von den Svedbergschen Messungen wenigstens in erster Annäherung bestätigt. Denn Kurve B ist im ganzen deutlich nach links, d. h. nach den höheren Konzentrationen resp. geringeren Verdunnungen verschoben, und der Wert des Farbkraftmaximums liegt verhältnismäßig nur wenig tiefer bei der Kurve B als bei A. Hierbei muß die große Schwierigkeit der Bestimmung absoluter Werte berücksichtigt werden, sowie weiterhin der einstweilige Mangel des experimentellen Beweises für die zweite theoretische Voraussetzung, gemäß welcher nämlich die Kondensationsgeschwindigkeit bei allen Konzentrationen genau um den gleichen Bruchteil herabgesetzt werden soll.

---

[1]) Die genaueren Zahlen für diese Figur müssen in den zitierten Arbeiten eingesehen werden.

Eine weitgehendere nochmalige Prüfung dieser Frage wäre also von Interesse.

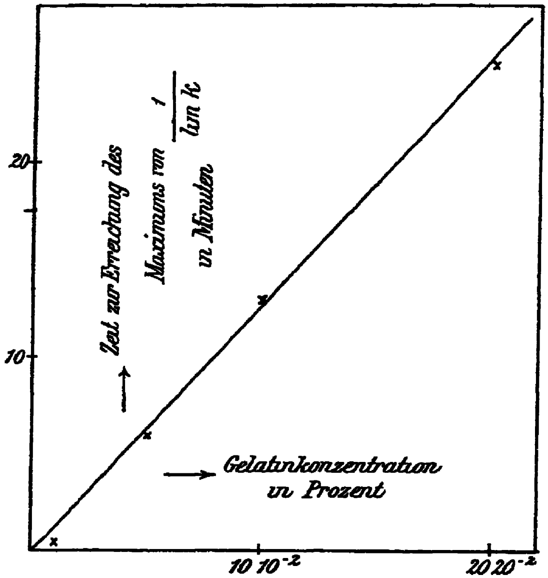
Offenbar eignen sich derartige verzögerte Kondensationsvorgänge besonders gut für die Beobachtung der **zeitlichen Veränderung** der Farbkraft mit dem Anwachsen der Teilchen während der Kolloidbildung. Aus den Versuchen von The Svedberg sei die in voranstehender Fig. 93 wiedergegebene Messungsreihe angeführt. Es handelt sich um ein Reduktionsgemisch mit einer Goldkonzentration von $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und einer Reduktionskonzentration (Hydrazinchlorhydrat) von 0.002 $^0/_0$, sowie einem Zusatz von 0.05 % Gelatine. Die Kurve verläuft S-förmig, d. h. die Kondensationsgeschwindigkeit nimmt erst langsam zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab. Bei größeren Goldkonzentrationen und dementsprechend größerer absoluter Kondensationsgeschwindigkeit wird der erste ansteigende Teil der Kurve immer weniger ausgeprägt, so daß schließlich Kurven entstehen, welche völlig den in Fig 91 reproduzierten (Kondensation mit Elektrolytzusatz) gleichen. Man könnte daher denken, daß auch für die Kondensationskurven ohne Gelatine, aber mit Elektrolytzusatz die S-förmige Gestalt allgemein charakteristisch wäre und z. B. bei sehr kleinen Elektrolytzusätzen zum Vorschein kommen würde.

Wie aus Fig. 93 ersichtlich, wird die Farbkraft nach einiger Zeit praktisch konstant. Es ergibt sich nach The Svedberg beim Vergleich der Zeiten bis zur Erreichung dieser maximalen Farbkraft bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen eine annähernde **Proportionalität zwischen Kondensationszeit und Gelatinekonzentration.** Fig. 94 zeigt durch den gradlinigen Verlauf der Kurve das tatsächliche Vorhandensein dieser Beziehung.

Schließlich sei noch erwähnt, daß von The Svedberg und N. Pihlblad (l. c.) auch noch andere Methoden angewandt wurden, um Solserien mit stetig variierendem Dispersitätsgrad herzustellen und auf ihre Farbkraft zu prüfen. Solche Methoden bestanden z. B. im Zusatz von K_2CO_3 und KOH, in der Variation des Reduktionsmittels, in verschieden langer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, in der Variation der Temperatur usw. Alle diese Methoden ergaben

einheitliche Resultate: Die Farbkraft hat ein Maximum bei mittleren Dispersitatswerten. Von allgemeinerem Interesse ist vielleicht noch der Einfluß der Temperatur: Beim Kochen eines Goldsols erhielt The Svedberg die folgenden Zahlen:

Fig 94.



Abhängigkeit der Kondensationszeit von Goldsolen (bis zur Erreichung maximaler Farbkraft) von der Konzentration der zugesetzten Gelatine (nach The Svedberg).

Dauer des Kochens	Relative Farbstarke
0 Minuten	1.00
$1^1/_2$ „	1 10
5 „	1.20

Auch hier ergibt sich also zunächst eine Zunahme der Farbkraft; da aber viele Goldsole durch Kochen koaguliert werden, ist zu vermuten, daß bei noch längerer Erhitzung, d. h. bei noch geringeren Dispersitätswerten die Farbkraft auch hier wieder abnehmen wird.

10. Zur Theorie der Farbkraft kolloider Systeme. Die Theorie der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen eigentümlichen Beziehung zwischen Farbkraft und Dispersitätsgrad bei Kolloiden scheint bisher noch nicht Gegenstand eingehenderer Betrachtung gewesen zu sein. Es liegt indessen nahe, auf Grund der Erörterungen von Abschn. 3 dieses Paragraphen uber den Einfluß der Teilchengröße speziell auf die Art der Lichtschwächung von metallisch absorbierenden dispersen Teilchen auch eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens zu geben. Ein Maximum in irgendeiner Beziehung kann stets als der Ausdruck mindestens zweier entgegengesetzt zueinander wirkender Funktionen aufgefaßt werden. Wie in Abschn. 3 ausgeführt wurde, muß zunächst bei höherer Zerteilung etwa eines gegebenen Metallvolums die Extinktion zunehmen dadurch, daß die im Innern der groben Teilchen gelegenen Schichten sich auch an der Extinktion beteiligen: bis zu der kritischen Teilchengroße, bei der die Teilchen anfangen, durchsichtig zu werden. Es muß also zunächst die Farbkraft steigen mit zunehmendem Dispersitätsgrade; dies ergibt den linken aufsteigenden Kurvenast. Bei noch weitergehender Zerteilung mussen aber die Teilchen immer durchsichtiger werden, ja es ist theoretisch die Moglichkeit denkbar, daß die hochstdispersen Teilchen verglichen mit den Wellenlängen des sichtbaren Lichtes so klein werden, daß sie praktisch farblos erscheinen und nur im ultraroten und ultravioletten Lichte noch eine reguläre Absorption zeigen. Der Einfluß der metallischen Extinktion muß immer geringer werden, und schließlich laßt sich eine Teilchengroße postulieren, bei der der Einfluß des Teilchendurchmessers keine praktische Bedeutung mehr auf die Art der Absorption hat, insofern als hier jedes Teilchen sich etwa wie eine durchsichtige Flussigkeitsschicht verhalt, unter anderm also dem Lambert-Beerschen Gesetze gehorcht.

Nun ist aber bekannt, daß auch viele molekular- und iondisperse Systeme lebhafte Farben zeigen. Hält man indessen an der vom Verfasser vielfach und vielseitig vertretenen Auffassung von der zwangsläufigen Kontinuität z. B. kolloider und molekulardisperser Systeme fest, so kann die extreme Erhöhung des Dispersitätsgrades nur zu

solchen Werten für die Farbkraft eines Kolloides fuhren, welche im Sinne einer Annaherung an die Farbkraftwerte des Molekulardispersoids variieren. Ist die Farbkraft des Molekulardispersoids kleiner als die des Kolloids, wie dies z. B. von The Svedberg für Gold nachgewiesen wurde, so muß auch die Farbkraft bei Annäherung der Dispersitätswerte an molekulare Größen abnehmen. Fur die andere theoretische Möglichkeit, gemäß der das Molekulardispersoid stärker gefärbt ist als das Kolloid, liegt kein Beispiel vor; in diesem Falle wäre kein Maximum, sondern nur ein Anstieg zu erwarten. Ein Maximum muß aber eintreten in allen den Fällen, in denen die disperse Phase metallische Absorption zeigt, resp. genauer: in grobdispersem Zustande undurchsichtig ist, wie dies nicht nur fur Metalle, sondern z. B. auch für die meisten gefarbten festen Stoffe (Kohle, Sulfide usw.) gilt. Es ist aber möglich, daß bei relativ durchsichtigen Stoffen, z B. beim Schwefel, das Farbkraftmaximum auf relativ grob dispersem Gebiete liegt, so daß bei Steigerung des Dispersitätsgrades kolloider Schwefelsysteme schon bei relativ kleiner Dispersitätswerten eine Abnahme der Farbkraft zu beobachten wäre.

§ 19. Heterogenitätsfarben kolloider Systeme. Allgemeines.

1. Allgemeines über Entstehung von Farben in Dispersoiden: Heterogenitätsfarben; Absorption und Chromolyse.

„Homogene“ und molekular-disperse Systeme zeigen neben der im vorangehenden Paragraphen bei Kolloiden beschriebenen allgemeinen Lichtschwächung oder Absorption in geeigneten Schichtdicken bekanntlich eine selektive Absorption. Diese besteht darin, daß die Lichtschwachung nicht für alle Wellenlängen des hineingesandten Lichtes gleich groß ist, sondern daß jede Wellenlänge ihren eigenen, spezifischen Absorptionskoeffizienten hat. Das Resultat dieser selektiven Absorption ergibt bekanntlich die Farbe, genauer gesagt: die Absorptions- oder Durchsichtsfarbe dieser Systeme. Uber die Grunde, welche veranlassen, daß ein bestimmter Stoff gerade diese und nicht andere Strahlen absorbiert, wissen wir einstweilen sehr wenig; keine von den bisherigen Theorien, z. B. diejenige,

welche die selektive Absorption als eine Resonanz der Moleküle auf konforme Lichtschwingungen oder auch im Gegenteil als das Resultat einer Dämpfung derartiger synchroner Bewegungen auffaßt usw., vermag zur Zeit auch nur in erster Annäherung eine befriedigende Erklärung der selektiven Absorption zu geben[1]). Allgemein kann nur ausgesagt werden, daß bei der spezifischen Absorption ein Teil der einstrahlenden Energie umgewandelt wird in andere Energie, z. B. in Wärme, chemische Energie usw. (konsumptive Absorption; M. Planck).

Es liegt nun kein Grund vor, an dem Auftreten derartiger Umwandlungen ausgewählter Lichtstrahlen auch in submolekulardispersen, also kolloiden und grobdispersen Systemen, zu zweifeln. Die spektroskopische Betrachtung eines roten Goldsols zeigt ganz analog wie die Betrachtung irgendwelcher homogener ähnlich gefärbter Stoffe ein Auslöschen vorwiegend des Grüns usw., und eine bolometrische Messung würde mit Sicherheit die maximale Erzeugung von Wärme gerade in diesem Spektralgebiete ergeben. Gleiches gilt z. B. für die gelbliche Färbung eines Mastixsuspensoids bei Durchsicht, auch hier ist die Absorption nachgewiesenermaßen (s. w. u.) stärker im Violett und Blau als z. B. im Gelb, und die bolometrische Untersuchung zeigt in der Tat (s. § 21), daß im Violett die stärkste Umwandlung von Licht in Wärme stattfindet. Trotz dieser anscheinend vollständigen Übereinstimmung in der selektiven Absorption homogener und submolekulardisperser Systeme zeigt die eingehendere Betrachtung doch einen sehr wesentlichen Unterschied: Das beim Durchgang durch gefärbte Kolloide und grobe Dispersionen zurückgehaltene Licht ist nur zu einem Teile als Licht verschwunden resp. konsumptiv in andere Energien verwandelt, es ist zum Teil nur abgelenkt worden und findet sich immer noch als Licht erhalten wieder in der seitlichen Strahlung (Trübung) dieser Systeme. Während bei homogenen und normalen molekulardispersen Systemen ein Teil des Lichtes selektiv „verschluckt“ wird, der übrigbleibende aber nur in der Richtung des eintretenden Lichtes hindurchgeht, fin-

1) Siehe z. B. H. Kayser, Handb. der Spektroskopie 3, S. 1 bis 10 (1905).

det bei der Mehrzahl kolloider und gröberer Dispersoide auch noch eine Zerlegung oder Zerstreuung des Lichtes nach anderen Richtungen hin statt. Es sind dies nichts anderes als die in § 2 und ff. beschriebenen Trübungserscheinungen einschließlich des Tyndallphänomens, die also bei Durchsicht eine normale Absorption vortäuschen können. Von wesentlicher Bedeutung ist aber dabei, daß diese seitliche Zerstreuung oder Strahlung sich nicht nur auf das eintretende Licht im ganzen erstreckt — dies ist der in § 2 und ff. behandelte Fall —, sondern daß auch die seitliche Strahlung eine selektive sein kann, d. h. sich nur oder vorwiegend auf Licht von ausgewählter Wellenlänge bezieht und auf diese Weise farbbildend wirkt.

Es ist mit andern Worten die Entstehung der Farben in kolloiden und verwandten Systemen teilweise oder gänzlich verschieden von der Farbentstehung infolge normaler, selektiver, konsumptiver Absorption in homogenen und molekulardispersen Systemen. Und zwar kommt für die Entstehung der Kolloidfarben (neben der normalen selektiven Absorption) eine ganze Anzahl verschiedener „farbbildender“ und „farbverändernder“ optischer Faktoren in Frage.

Das allgemeine Prinzip, auf das diese Besonderheiten und abweichenden Entstehungsursachen der Farben submolekulardisperser Systeme zurückzuführen sind, ist dasselbe wie das der Trübungsphänomene. die Verschiedenheit irgendwelcher optischer Konstanten von Dispersionsmittel und disperser Phase oder das Prinzip der optischen Heterogenität. Schon bei Besprechung der Trübungsphänomene wurde darauf hingewiesen, daß insbesondere die wichtigsten Trübungsfaktoren: Brechung, Spiegelung und speziell Beugung auch farbbildende Faktoren sind. Bei allen drei Vorgängen findet neben der Lichtschwächung oder allgemeinen Absorption auch eine chromatische Zerlegung (Chromolyse) statt, falls es sich um gemischtes Licht handelt Bei der Brechung z. B. von weißem Lichte werden die kurzwelligen Strahlen in der Regel stärker gebrochen als die langwelligen (s. S. 12); das durch ein mehrfach brechendes, im sichtbaren Spektrum farbloses System gehende Licht verarmt also allmählich an violettem Licht. Es bekommt bei Durchsicht eine gelbliche und rötliche Farbe, nicht jedoch wegen der selektiven Absorption, sondern we-

gen der seitlichen Reflexion der violetten und blauen Strahlen. Denn die letzteren sind nicht in Wärme, chemische Energie usw. umgewandelt, sondern nur seitlich abgelenkt worden; sie können immer noch als Lichtstrahlen nachgewiesen werden. Ihre Intensität ist annähernd gleich dem beim durchgehenden Lichte festzustellenden Intensitätsverlust; ihre Qualität ist supplementär, bei weißem Licht auch komplementär zu der des durchgehenden Lichtes (siehe hierzu w. u. S. 369). Ganz analoge chromatische Zerlegungen treten auf bei den Vorgängen der Spiegelung (siehe S. 16) und der Beugung (siehe S. 18). Die Wirksamkeit dieser Faktoren ist dabei unter Umständen so groß, daß Dispersoide aus im sichtbaren Spektrum völlig farblosen Phasen prächtige und mannigfaltige Farbenerscheinungen zeigen können. Genügt ja doch nach B. Walter[1]) schon eine dreifache Spiegelung des Sonnenlichtes an der Oberfläche einer Schicht von Cassiaöl, um das violette Licht um zirka 66 Prozent stärker zu machen im Vergleich zum roten Licht, d. h. um z. B. die Sonne selbst als eine „schöne himmelblaue Scheibe" erscheinen zu lassen.

Es bedarf nach den vorhergehenden Paragraphen dieses Buches kaum einer besondern Hervorhebung, daß derartige Chromolysen von vornherein um so ausgesprochenere Färbungen verursachen werden, je häufiger die zugrunde liegenden Brechungen in dem betreffenden System auftreten. Denn nur bei vielfacher Zerlegung eines gemischten Lichtbündels kann offenbar der zersetzte Anteil so groß sein, daß er die Qualität des durchgehenden Lichtes wesentlich ändert. Es leuchtet ein, daß hierfür in dispersen Systemen außerordentlich günstige Bedingungen vorliegen.

Allerdings darf nun bei der Betrachtung der Farbbildung durch Chromolyse nicht außer acht gelassen werden, daß neben zerlegtem auch noch unzerlegtes, in der Regel also weißes Licht gleichzeitig gebrochen, gespiegelt und abgebeugt wird. Die chromolytischen Färbungen werden also nur unter seltenen Umständen ganz rein sein (siehe solche Fälle in § 20), in der Mehrzahl der Fälle vielmehr Mischfarben mit Präponderanz einer oder einiger ausgewählter Wellenlängen darstellen.

---

[1]) B. Walter, Die Oberflächen- und Schillerfarben (Braunschweig 1895), S. 8.

Wir können diese Art von Farben im Gegensatz zu den eigentlichen Absorptionsfarben zusammenfassend als Heterogenitätsfarben bezeichnen, da die Grundbedingung für ihr Entstehen das Vorhandensein optischer Heterogenität ist. Im speziellen ließen sich dann zunächst theoretisch unterscheiden Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsfarben, die im einzelnen weiter unten charakterisiert werden sollen. Ein andrer Name wäre etwa „chromolytische Färbungen“[1]).

Im folgenden wollen wir also unter einer echten Absorptionsfarbe diejenige selektive Lichtschwächung verstehen, bei welcher der nicht zum Durchtritt gelangende Lichtanteil verschwindet oder „konsumiert“, d. h. in andere Energien umgewandelt wird, unter chromolytischen oder Heterogenitätsfarben solche Veränderungen, bei denen der nicht durchgehende Lichtanteil als Licht erhalten bleibt und nur seitlich abgelenkt wird. Auf die experimentelle Trennung dieser beiden Farbarten wird in Abschnitt 4 näher eingegangen werden.

2. Weitere farbbildende Faktoren in Dispersoiden; Interferenz, Dispersion, Resonanz.

Neben konsumptiver selektiver Absorption und Chromolyse infolge von Brechung, Spiegelung und Beugung lassen sich theoretisch noch folgende farbbildende Faktoren namhaft machen

Zunächst können bekanntlich auch durch Interferenz Farben entstehen, wie dies z. B. die sogenannten Newtonschen Farben dünner Blättchen zeigen[2]) Daß nicht nur durch Spiegelung, wie bei letzteren, sondern auch durch Beugung usw. Interferenzbilder und -farben auftreten können, ist bereits bei Besprechung der ultramikroskopischen Bilder disperser Systeme (S. 152) erwähnt worden Die Folgerung liegt nahe, auf Grund der farbigen Interferenzringe der Ultramikronen (wie sie be-

[1]) Die Heterogenitätsfarben entsprechen ungefähr den „physischen“ speziell „dioptrischen“ Farben Goethes „Physische Farben nennen wir diejenigen, zu deren Herstellung gewisse materielle Mittel nötig sind, welche aber selbst keine Farben haben, und teils durchsichtig, teils trüb und durchscheinend, teils völlig undurchsichtig sein können.“ (Zur Farbenlehre, Didakt Teil, Abschn. 136, ferner Abschnitt 143 ff.)

[2]) Näheres über Farben dünner Blättchen siehe die Lehrbücher der Physik.

reits in § 9, Abschn. 2 beschrieben wurden) auch auf die Möglichkeit zu schließen, daß *Gesamtfärbungen* in Dispersoiden auf Grund von Interferenz entstehen können. Indessen ergibt die nähere Überlegung, daß *reine*, d. h. nur auf der Herstellung einer Phasendifferenz der Lichtstrahlen beruhende Interferenzfarbungen in normalen Dispersoiden und Kolloiden vermutlich sehr selten sein werden.

Damit in einem dreidimensionalen Dispersoid eine ausgesprochene Farbung durch Interferenz entsteht, ist es nicht nur notig, daß das eintretende Licht an jedem Teilchen *dieselbe* Phasenverschiebung erleidet, sondern die Phasenverschiebung muß auch *ganz bestimmte Werte* haben, damit nur *eine* Farbe ausgeloscht und dementsprechend nur *eine* andere komplementäre Farbe verstärkt wird. Bekanntlich ist z. B. bei den *Newton*schen Blättchen oder Häutchen die Ausloschung einer Farbe von der Wellenlänge λ nur vollständig bei Schichtdicken von 0, $^1/_2\ \lambda$, 1 λ usw.; umgekehrt erreicht eine Farbe ihr Maximum nur bei Schichtdicken von $^1/_4\ \lambda$, $^3/_4\ \lambda$, $^5/_4\ \lambda$ usw. Damit also eine reine Interferenzfarbe entstehen kann, mussen die Teilchen eines Dispersoides erstens ganz *bestimmte* Durchmesser haben, die gleichzeitig das vollständige Ausloschen nur einer Farbe und das Verstarken ebenfalls nur einer andern gewährleisten, andrerseits aber mussen alle Teilchen genau die *gleiche* Große haben, da sonst ja von Teilchen zu Teilchen verschiedene Interferenzfarben auftreten wurden. Reine Interferenzfarben konnen m. a W. nur dann auftreten, wenn von allen Teilchen nur eine einzige und stets dieselbe Farbe, nicht aber etwa ein ganzer Farbenring abgebeugt wird, wie solche oben S. 151 und Fig. 38 beschrieben und abgebildet wurden In allen andern Fallen wird das Auftreten mehrerer Interferenzfarben an einem Teilchen je nach der Große der Teilchen fur die *Gesamtfarbung* nur ein Farbengemisch, also etwa ein Grau ergeben[1]). Hinzu kommt, daß beim Vorhandensein anisotroper

[1]) Sehr klar werden diese Bedingungen fur das Zustandekommen von Interferenzfarben in normalen Dispersoiden von E. *Brucke* (Poggend. Ann 88, 367, 1853) ausgesprochen. „Andrerseits aber ist es klar, daß, wenn die trübenden Teilchen einen ganz gewissen Grad der Kleinheit erlangen, sie zu *Interferenzfarben* Veranlassung geben mussen, die sich freilich miteinander zu *Weiß* vermischen werden, wenn kleine Teilchen von allen *verschiedenen Größen* nach gewissen Gesetzen

oder anisodimensionaler Teilchen die Farbe je nach der Stellung des Teilchens (Brownsche Berechnung) variieren würde.

Es ist nun augenscheinlich, daß diese ausgewählten Bedingungen in der Regel nicht in dispersen Systemen vorhanden sein werden. Weder ist die Mehrzahl von Dispersoiden derartig gleichkörnig (isopsegmatisch) und so isotrop, wie dies nach obigen Ausführungen erforderlich ist, noch hat für gewöhnlich der Dispersitätsgrad die speziellen von der Theorie der Interferenz geforderten Wellenlängenwerte. Vor allen Dingen aber ist bisher noch kein Kolloid bekannt geworden, das bei variierendem Dispersitätsgrad periodisch seine Farbe wechselt, wie dies etwa ein keilförmiges Blättchen je nach der Dicke tut. In der Tat kann vielleicht diese Periodizität der Interferenzfarben mit stetig variierender Schichtdicke als das sicherste Kennzeichen für ihr Vorhandensein in Dispersoiden angesehen werden. Sollte ein Dispersoid mit derartigem Farbenwechsel gefunden werden, so würde dies sofort die Heranziehung der Interferenz als farbbildendes Prinzip nahelegen. Wennschon also Interferenzerscheinungen zweifellos mit beteiligt sind an der Farbbildung in Dispersoiden — das ist ja in Systemen mit Wellenlängendimensionen wohl zu erwarten —, so ist anscheinend noch kein Beispiel bekannt, in welchem die Phasenverschiebungen des Lichtes die Hauptvariablen der Farbbildung abgeben.

Man erkennt diese Besonderheiten der Interferenzfarben gut z. B. an lamellaren Systemen von der Art des Perlmutters oder der Perlen. Die Gesamtfarbung ist auch hier in der Regel nur ein weißlich Grau, die Resultanten vieler einzelner Interferenzfarben, und reine Einzelfarben treten nur auf bei Betrachtung einzelner Lamellen oder aber bei bestimmten Einfallswinkeln, wie sie durch geeignetes spitzwinkliges Anschleifen des Systems oder durch Variieren der Blickrichtung geschaffen werden. Vielleicht sind analoge Interferenzerscheinungen mit verantwortlich zu machen für das Phänomen des Farbenspiels oder des Perlmutter- resp. Seidenglanzes, der an manchen feinen Niederschlägen aller Art gelegentlich zu beobachten ist. Am ausgesprochensten treten diese Erschei-

miteinander gemengt sind, aber auch irgendeine andere Farbe geben können, wenn vorherrschend Teilchen von einer bestimmten Größe vorhanden sind."

nungen bekanntlich auf bei kristallinischen Niederschlägen, insbesondere bei blättchenförmigen Kristallformen. Diese Systeme entsprechen offenbar besonders gut der für die Entstehung von Interferenzfarben geeigneten Lamellenstruktur fester geschichteter Systeme von der Art des Perlmutter, der Perlen, pflanzlicher und tierischer Fasern usw.

Als spezieller Fall von Interferenzfärbung wäre hier noch die Farbenentstehung durch Beugungsgitter zu erwähnen. Abgesehen von dem Fall, daß eine konstante Gesamtfärbung nur bei völlig gleichem, unveränderlichem und endlich äußerst geringem Abstand der dispersen Teilchen zustande kommen könnte — Verhältnisse, die auch in festen natürlichen Dispersoiden kaum vorkommen werden — gelten hier dieselben Erwägungen wie oben für die farbegebende Rolle der Interferenzerscheinungen: Bei der geringsten Verschiedenheit im Durchmesser, im Abstand der Teilchen usw. müssen verschiedene Einzelfarben und damit Farbgemische entstehen. Überdies könnten auch Beugungsgitterfarben nie bei diffuser, allseitiger Beleuchtung, sondern stets nur bei Benutzung einer punkt- und spaltförmigen Lichtquelle wahrgenommen werden. — Ganz analoge Erörterungen gelten für die farbbildende Rolle der Farbenzerstreuung oder Dispersion durch prismatische Brechung. Alle als Prismen wirkenden Kanten etwa eines kristallinischen Dispersoids müßten nicht nur denselben Öffnungswinkel haben, sondern müßten außerdem alle in derselben Richtung zum einfallenden Strahl liegen, falls eine selektive Färbung nach Durchgang des ganzen Dispersoids zustande kommen sollte.

Als weiterer theoretisch wie auch experimentell begründeter farbgebender Faktor in Dispersoiden ist schließlich die Erscheinung der optischen Resonanz zu nennen. Man versteht unter optischer Resonanz die Verstärkung von Lichtschwingungen durch Mitschwingen von Partikeln, die gleich groß oder ein Vielfaches sind von der Wellenlänge des betreffenden Lichtes. Daß solche Resonanzwirkungen, die äußerlich also in einer selektiv verstärkten Reflexion übereinstimmender Wellenlängen zum Ausdruck kommen, tatsächlich existieren, ist von H. G. J. E. Du Bois[1]), H. Rubens[2]) und W. Nichols, R. W.

[1]) H. G. J. E. Du Bois, Ann. d. Physik 46, 548 (1892), 48, 546 (1893); Du Bois und H. Rubens, ibid. 49, 593 (1893).

[2]) H. Rubens und W. Nichols, Ann. d. Physik 60, 456 (1897).

Wood[1]), J. J. Kossorogoff[2]), A. Bock[3]) u. a. an dispersen Metallschichten, an den Schuppen der Schmetterlingsflugel, an Wassertropfchen usw. gezeigt worden. In der Tat ist nach diesen Untersuchungen sehr häufig der Durchmesser der resonierenden Teilchen direkt gleich der Wellenlange des Lichtes, welches sie am stärksten ausstrahlen. Die Anwendung dieser an dispersen Schichten (z. B. auf Glas zerstaubten Metallen) beobachteten Erscheinungen zur Erklarung der Farben gewöhnlicher kolloider Dispersoide ist insbesondere von F. Ehrenhaft, J. C. Maxwell-Garnett und F. Kirchner vorgenommen worden (Literatur siehe oben S. 85). Es leuchtet ein, daß entsprechend der Auffassung von der elektromagnetischen Natur des Lichtes derartige Resonanzphänomene besonders bei Metallsolen eine große Rolle spielen konnen.

3. *Doppelfarbigkeit (Bichroismus) in Kolloiden; Unterscheidung von ähnlichen Farbphänomenen.*

Aus obigen Erorterungen über das Zustandekommen chromolytischer Färbungen in submolekulardispersen Systemen geht hervor, daß diese Systeme theoretisch immer zweifarbig sein mussen, insofern als bei einer Chromolyse das seitlich abgelenkte, „ausgestrahlte“ Licht (Trübungs- oder Tyndallicht) stets eine andere Zusammensetzung haben muß als das durchgelassene Licht. In der Tat ist diese Doppelfarbigkeit, wie sie speziell durch die zweifache Betrachtung bei Durchsicht und bei Aufsicht zum Vorschein kommt, eine der häufigsten Charakteristika kolloider und grob disperser Systeme. Es entspricht ihr der vielfach in der Literatur anzutreffende zweckmäßige Gebrauch, bei der Beschreibung der Farbe von Kolloiden stets zwei Angaben — bei Durchsicht und bei Aufsicht — zu machen. Die Doppelfarbigkeit kann verschwindend klein werden einmal bei sehr kleinem Betrag der Chromolyse, z. B. in sehr hoch dispersen und in schwach optisch heterogenen Systemen (z. B. bei solvatisierten Emulsoiden), andrerseits beim Vor-

---

[1]) R. W. Wood, Philos. Mag (6) 3, 396 (1902) 4, 245 (1902); Physik. Zeitschr. 4, 338 (1903).

[2]) J. J. Kossorogoff, Physik. Zeitschr. 4, 339, 404 (1902).

[3]) A. Bock, Physik. Zeitschr. 4, 339, 404 (1903).

herrschen von selektiver Absorption (etwa bei kolloiden Farbstoffen oder bei starkgefärbtem Dispersionsmittel). In letzteren Fällen kann natürlich auch das seitlich ausgestrahlte Licht so stark verändert werden, daß die chromolytische Verschiedenheit von Durchgangs- und Seitenlicht praktisch unmerklich wird.

In reinen Fällen von Doppelfarbigkeit als Resultat chromolytischer Spaltung in submolekulardispersen Systemen müssen Seiten- und Durchsichtsfarbe einander supplementär sein, d. h. sich zur Farbe des einfallenden Lichtes ergänzen. Handelt es sich um weißes auffallendes Licht, so sind die beiden Farben komplementar.

Nun zeigen indessen bekanntlich auch molekulardisperse Systeme, Kristalle usw. Mehrfarbigkeit je nach der Betrachtungsrichtung, und es erhebt sich die Frage, in welcher Weise die Doppelfarbigkeit submolekulardisperser Systeme von letzteren Farberscheinungen zu unterscheiden ist.

Für die Unterscheidung der Fluoreszenz geloster Stoffe und Dämpfe von der Doppelfarbigkeit der Heterogenitatsfarben sind bereits oben (S. 99) bei Besprechung der Unterschiede zwischen Fluoreszenz- und Tyndallicht Hilfsmittel angegeben worden. Die Farbe des Seitenlichtes bleibt beim Drehen des Nicols erhalten bei Fluoreszenz, nicht jedoch bei Heterogenetätsfarben; das Fluoreszenzlicht verschwindet beim Einschalten eines Gelb- oder Rotschirmes, die Farbe des Tyndalllichtes wird nur geandert usw.

Schwieriger ist die Heterogenitäts-Doppelfarbigkeit von den Erscheinungen des Dichroismus resp. Polychroismus zu unterscheiden. Man versteht darunter die Verschiedenheit der Absorptions- oder Durchsichtsfarben, welche manche doppelbrechende Kristalle bei Betrachtung in verschiedener Richtung zeigen (z. B Turmalin), desgleichen aber auch viele kolloide, namentlich emulsoide Systeme, die durch Druck usw. künstlich doppelbrechend gemacht worden sind. Wegen Einzelheiten sowohl des Pleochroismus als auch der kunstlichen oder akzidentellen Doppelbrechung muß auf Kap 7 verwiesen werden. Für den vorliegenden Zweck sei hervorgehoben, daß sich die bekannten Kennzeichen der Doppelbrechung: Aufhellen des Gesichtsfeldes unter gekreuzten Nicols, Auftreten von Farben unter dem Polariskop, Achsenkreuz bei Einschaltung des Quarzplättchens usw., nachweisen lassen müssen, falls man

typischen Pleochroismus vor sich hat. Allerdings sei schon hier kurz darauf verwiesen, daß Pleochroismus gleichzeitig mit Heterogenitäts-Doppelfarbung auftreten kann, ja daß vielfach der Pleochroismus der Kristalle und andrer doppelbrechender Systeme erst durch die Einlagerung von Partikeln verschiedenen Dispersitatsgrades hervorgerufen wird, so daß gelegentlich die Meinung zu finden ist, daß vielleicht die meisten Fälle von Pleochroismus auf die Einlagerung färbender Partikel zuruckzuführen sind. Indessen kann auf diese interessanten Fälle erst bei Besprechung der Erscheinungen der Doppelbrechung in Kolloiden eingegangen werden (siehe Kap. 7), desgleichen auch auf den Pleochroismus ultramikroskopisch kleiner Kriställchen oder anisotroper resp. anisodimensionaler Teilchen.

H. Siedentopf[1]) hat die Heterogenitäts-Doppelfarbigkeit kolloider Systeme als „Pseudofluoreszenz“ resp. als „Pseudopleochroismus“ bezeichnet, im Unterschied zu den genannten „echten“ Erscheinungen. Da die Phanomene der „chromolytischen Doppelfarbigkeit“ in submolekulardispersen Systemen oder die „Heterogenitats-Doppelfärbungen“ eine derart wichtige Rolle in der Optik disperser Systeme spielen, daß sie wohl auf einen selbständigen positiven Namen Anspruch erheben können, so sei an Stelle der genannten Bezeichnungen im folgenden der Ausdruck „Bichroismus“ (Doppelfarbigkeit, nicht zu verwechseln mit Dichroismus, Zweifarbigkeit in doppelbrechenden Systemen) gebraucht. Unter Bichroismus verstehen wir also die Doppelfärbung in submolekulardispersen Systemen, hervorgerufen durch Chromolyse des einfallenden Lichtes, infolge von Brechung, Spiegelung, Beugung, Resonanz usw.

4. *Poikilochroismus.* Sodann sei darauf hingewiesen, daß ein und dasselbe System je nach seiner Konzentration resp. Schichtdicke und je nach der Qualität des beleuchtenden Lichtes verschiedene Farben zeigen kann Wasser ist in dicken Schichten grün, Brillant-Säuregrun z. B. ist bei Glühlampenlicht in dünner Schicht grün und wird bei wachsender Schichtdicke blaugrün → blau → dunkelblau → violett → purpur

[1]) H. Siedentopf, Verh. d. d. physik. Ges. 7, 278 (1905).

→rot (J. Precht)[1]. Auch eine Chlorophyllösung ist nur in dünnern Schichten bei Durchsicht grün, in größeren jedoch rot (G. Stokes, B. Walter)[2]. Desgleichen ist das Mineral Alexandrit, sowie sein flüssiges Analogon, eine wässrige Lösung von kolloidem Chromoxyd in Chromisalzlösungen (O. Hauser)[3] bei Tageslicht grün, bei Kerzenbeleuchtung rot[4]. Bei diesen Fällen von „Wechselfarbigkeit“ oder „Poikilochroismus“ handelt es sich um Erscheinungen, die sowohl bei Absorptions- wie bei Heterogenitätsfarben auftreten können. Im einzelnen lassen sich hier folgende Fälle unterscheiden:

1. Poikilochroismus bei Variation von Konzentration und Schichtdicke. Zur Erläuterung mögen Fig. 95 und 96 dienen. Fig. 95 zeigt schematisch die normalen Farbänderungen, welche irgendein vorwiegend grün gefärbtes Gebilde bei zunehmender Konzentration oder Schichtdicke durchläuft. Bei der Konzentration oder Schichtdicke I ist die Intensitätenfolge der durchgelassenen Lichtarten: Grün, Blau, Violett, Rot. Bei der höheren Konzentration resp. größeren Schichtdicke II bleibt die Reihenfolge der Intensitäten dieselbe, nur eine allgemeine Schwächung sämtlicher durchgelassener Wellenlängen ist zu beobachten; das Gebilde erscheint auch hier noch grün, nur geschwächt. — Umgekehrt zeigt Fig. 96 die anomalen Farbänderungen eines poikilochroitischen Gebildes, und zwar ist hier gleich der kompliziertere, von J. Precht beschriebene Fall des Brillant-Säuregrüns schematisch dargestellt worden. Bei KI (Konzentration I) resp SI (Schichtdicke I) werden die Farben durchgelassen in der Intensitätsreihe: Grün>Blau>Violett>Rot, die Schicht erscheint also grün. Nun werden aber im Verlauf der allgemeinen Lichtschwächung mit steigendem K resp. S die einzelnen Farben nicht gleich stark geschwächt, vielmehr ist die Schwächung gerade für das Grün am stärksten, am geringsten für das Rot. Die Durchlaßkurven für die einzelnen Farben verlaufen hier also nicht parallel resp. stets nebeneinander, son-

---

[1]) J. Precht, Physik. Zeitschr. 4, 572 (1903)

[2]) B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben usw, Braunschweig 1895, S. 42.

[3]) O. Hauser, Z. f. angewandte Chem 23, 1464 (1910)

[4]) Weitere Beispiele siehe bei H. Kayser, Spektrochemie 3, 19ff.

dern sie schneiden sich bei gewissen K- und S-Werten. So wird die Durchlaßkurve des Grüns beim Brillant-Säuregrün dreimal geschnitten, bei A von der Durchlaßkurve des Blaus, bei B von der des Violetts und bei C von der des Rots. Es dreht sich bei diesen Schnittpunkten m. a. W. das Verhältnis der Intensitäten der durchgelassenen Farben um.

Für die K- und S-Werte I bis VI in nachstehender Figur ergeben sich olso mit steigender Konzentration und Schichtdicke folgende Intensitätsfolgen der hindurchgelassenen Farben, wobei die den summarischen Farbton bestimmenden, am stärksten

Fig. 95.

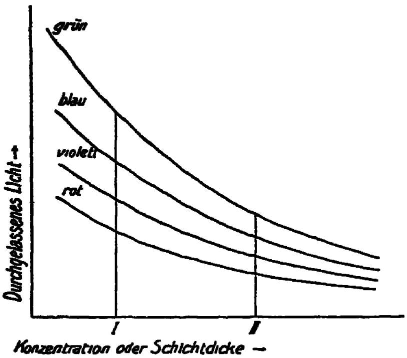
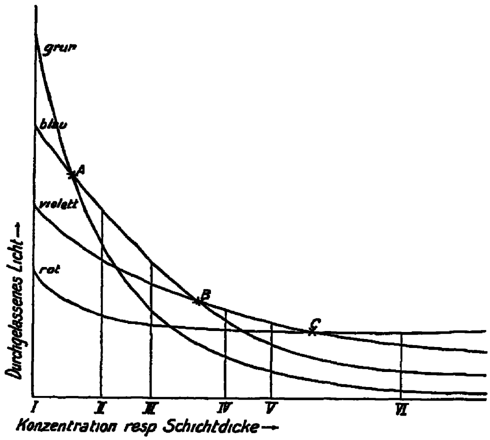


Fig. 96.



hindurchgelassenen Farben durch Sperrdruck ausgezeichnet worden sind:

I	II	III	IV	V	VI
Grün	Blau	Blau	Violett	Violett	Rot
Blau	Grun	Violett	Blau	Rot	Violett
Violett	Violett	Grun	Rot	Blau	Blau
Rot	Rot	Rot	Grün	Grun	Grün

2. Poikilochroismus bei qualitativer Variation der Beleuchtung. Die selbstverständliche Forderung, daß ein Gegenstand je nach der Farbe der beleuchtenden Quelle verschieden aussieht, gewinnt an Interesse bei Benutzung von Lichtquellen, die dem bloßen Auge verhältnismäßig wenig verschieden erscheinen, z. B. beim Vergleich sog. „natürlicher“

und „künstlicher“ Lichtquellen. In Fig. 97 ist das obengenannte Beispiel des poikilochroitischen Alexandrits schematisch dargestellt, A bei Tageslicht, B bei Kerzenlicht und C bei Quecksilberlicht. Die gestrichelte Kurve zeigt schematisch die ungefähren Helligkeitskurven der angewandten Lichtquellen, während die ausgezogene Kurve die (konstant angenommene) Durchlaßkurve des Alexandrits darstellt. Die Differenz der Kurvenflächen, die gestrichelte Fläche, veranschaulicht die Variation ein und desselben Absorptionsspektrums je nach der Qualität der Beleuchtung. Bei Tageslicht entspricht das Helligkeitsmaximum der Durchlaßkurve des Alexandrits (grün) dem Helligkeitsmaximum der Lichtquelle. Bei Kerzenlicht liegt das Helligkeitsmaximum der Lichtquelle im Rot; infolgedessen addiert sich zu dem durchgelassenen Licht noch sehr viel Rot. Umgekehrt liegt das Helligkeitsmaximum beim Quecksilberlicht mehr im Blau, und das durchgelassene Licht enthält dementsprechend ebenfalls ein relativ großes Quantum von Licht letzterer Farbe

3. Poikilochroismus bei Variation der Intensitat der Beleuchtung; Purkinjesches Phanomen. Wahrend bei der Betrachtung intensiver Spektren das Maximum der Helligkeit im Gelb (bei ca 580—560 μμ) liegt, verschiebt es sich bei schwachen Spektren nach Grun (ca. 520—500 μμ), d. h. also nach kurzeren Wellenlängen. Fig. 98 zeigt diese als Purkinjesches Phänomen bekannte physiologische Erscheinung[1]). Ein und dasselbe Absorptionsspektrum kann also bei Variation der Beleuchtungsstärke verschoben erscheinen, insofern es bei lichtschwacher Betrachtung, oder aber in stärkeren Konzentrationen oder größeren Schichtdicken nach den kleineren Wellenlangen verruckt erscheint. Derselbe Fehler kann offenbar eintreten beim Vergleich zweier sehr verschieden stark allgemein absorbierender Systeme. Beim stärker allgemein absorbierenden System werden das Helligkeitsmaximum resp. die Grenzen der Absorption nach den kleineren Wellenlängen hin verschoben erscheinen können

4. Poikilochroismus bei Variation der Einfallsrichtung der Beleuchtung (Schillerfarben). Es gibt bekanntlich farbige Objekte (Schmetterlingsflügel, Fuchsinkristalle

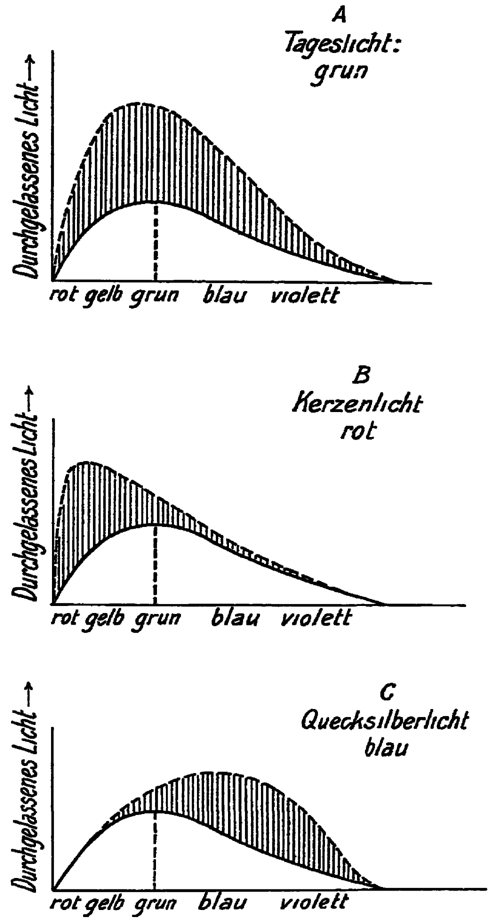
1) Siehe Müller-Pouillet, Optik, S. 394 (1907).

usw.), deren Oberflächen bei verschiedenen Einfallswinkeln verschiedene Färbungen zeigen. Weniger bekannt ist, daß auch „Lösungen" mancher Farbstoffe (z. B. heißgesättigte Fuchsinlösungen in Äthylalkohol beim Abkühlen, stark alkalische 52.9-prozentige wässrige Fluoreszeinlösungen usw.[1]), eine Variabilität ihrer „Reflexionsfarben" je nach der Richtung des beleuchtenden Strahles zeigen. Es erscheint fraglich, ob es sich in letzteren Fallen um molekulardisperse Systeme oder nicht vielmehr schon um Suspensionen von teilweise ausgeschiedenen Farbstoffkriställchen handelt. Wegen der verschiedenen Ursachen dieses „Schillers" muß im einzelnen auf die zit. Monographie von B. Walter verwiesen werden. Allgemein sei hier bemerkt, daß für das Zustandekommen des Schillereffektes zunachst das Vorhandensein einer möglichst großen Dispersion, d. h. Verchiedenheit des Brechungskoeffizienten für die einzelnen Wellenlängen von Wichtigkeit ist. Bei großer Dispersion werden nämlich die Winkel totaler Reflexion stark variieren mit der Wellenlänge; es werden bei bestimmten Winkeln nur einzelne Farben reflektiert werden. In der Tat schwanken die Brechungswerte z. B. fur Fuchsin zwischen denen der Luft (im Violett) und Werten (im Rot), die größer sind als die des Diamanten ($n = 2{\cdot}4$). Begunstigt wird der Schillereffekt weiterhin durch das Vorhandensein von anomaler Dispersion, d. h. von dem Vorhandensein von Spektralgebieten, in denen allgemein Sprunge in den Brechungswerten und dementsprechend abnormes Reflexions- und Absorptionsvermögen (metallische Eigenschaften) vorhanden sind. Diese „metallischen" Spektralgebiete zeichnen sich u. a. dadurch aus, daß sie unter keinem Winkel total reflektiert werden können, im Gegensatz zu dem nichtmetallisch, also schwach reflektierten, absorbierten usw. Spektralgebieten. Das ganze Spektrum wird somit in zwei Gebiete sortiert, von denen das eine (das nicht metallische) bei bestimmten Einfallswinkeln durch totale Reflexion verschwindet, und das zweite (metallische) Farbengebiet übrigläßt. Dieser Wechsel ist bekanntlich kennzeichnend fur die ausgesprochen-

---

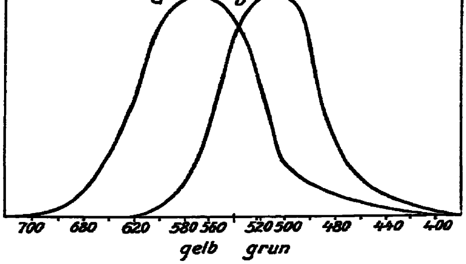
[1]) Siehe z. B. B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895, S. 69ff; ferner A. Kundt, Poggendorfs Ann. 1871—72. Der von A. Kundt gebrauchte Ausdruck „Dichroismus" ist im vorliegenden Buch für doppelbrechende Systeme reserviert.

Fig. 97.



Einfluß der Qualität des beleuchtenden Lichtes auf die (scheinbare) Lage des Absorptionsmaximums.

Fig. 98.



Helligkeitsverteilung im Hellspektrum (Kurve a) und im Dunkelspektrum (Kurve b); Purkinjesches Phänomen.

sten Schillereffekte wie z. B. an manchen Schmetterlingsflügeln.

Es ist von Wichtigkeit darauf hinzuweisen, daß solche Schillerfarben vorwiegend an den äußern Oberflächen von dispersen Systemen mit beweglichem Dispersionsmittel zur Beobachtung gelangen werden. Für ihr Zustandekommen ist m. a. W. die optische Beschaffenheit des umgebenden Mediums (Glas, Luft usw.) von entscheidender Bedeutung. Beispiele für diese Einflüsse vgl. die zit. Schrift von B. Walter. Aus ihrer Entstehungsart (Reflektionsfarben) ergibt sich weiterhin, daß Schillerfarben stets polarisiert sind.

Zusammenfassend, sowie zur Erleichterung der Unterscheidung der verschiedenen Arten von Mehrfarbigkeit in dispersen Systemen sei folgende schematische Übersicht gegeben:

Mehrfarbigkeit in dispersen Systemen.

A. Bichroismus (Doppelfarbigkeit, Pseudofluoreszenz oder -pleochroismus): entsteht durch Chromolyse in isotropen dispersen Systemen infolge von Brechung, Spiegelung, Beugung usw.; Seitenlicht polarisiert.

B. Fluoreszenz: Seitenlicht nicht polarisiert; Auslöschen bei Gelb- oder Rotfilter.

C. Di- oder Polychroismus[1]), Mehrfarbigkeit in doppelbrechenden Systemen (Kristallen, Systemen mit künstlicher Doppelbrechung), je nach der optischen Achse. Verschiedene Abarten von Polychroismus vgl. Kap. 7.

D. Wechselfarbigkeit (Poikilochroismus), Mehrfarbigkeit in homogenen und dispersen Systemen, je nach Konzentration, Schichtdicke, Qualität, Intensität und Einfallsrichtung der Beleuchtung.

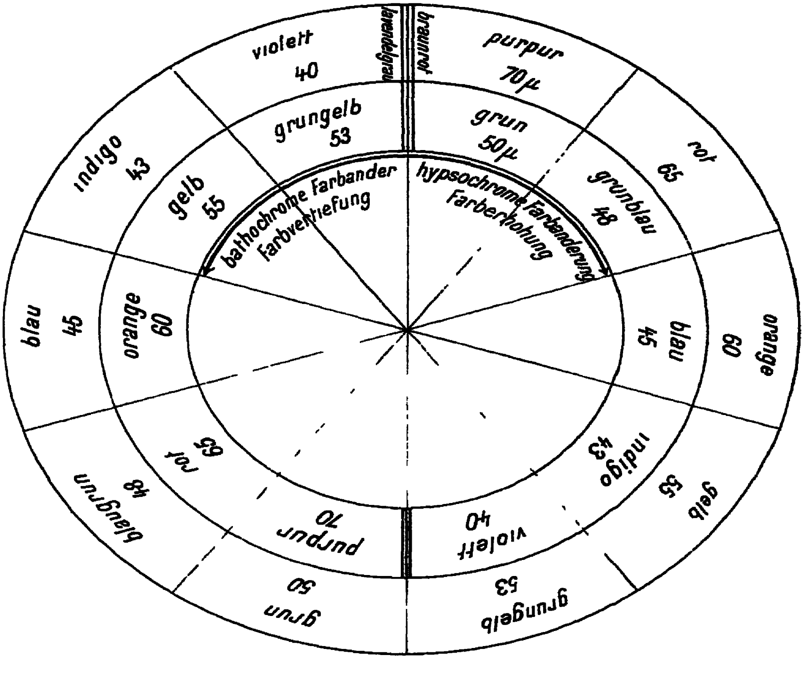
5. Methodik. Unterscheidung von Absorptions- und Heterogenitätsfarben.

Die genauere physikalische Definition von Farben irgendwelcher Art wird bekanntlich gegeben durch ihr Absorptionsspektrum. Bei spektroskopischer Betrachtung sowohl des durchgehenden als auch des Seitenlichts eines Dispersoids erscheinen je nach dem betreffenden Objekt

[1]) Statt „Polychroismus“ findet man auch häufig die Bezeichnung „Pleochroismus“, besonders in mineralogischen Werken.

verschiedene Stellen des Normalspektrums geschwärzt; es fehlen einige Spektralfarben, oder es finden sich wenigstens dunkle Linien im Normalspektrum. Durch Nachschattierung eines normalen Lichtspektrums[1]), durch Angabe der Wellenlänge der am stärksten verdunkelten Spektralbezirke, oder aber durch Photographie lassen sich die Farben zunächst qualitativ charakterisieren. Fur genauere und quantitative Bestimmungen müssen die Ab-

Fig. 99.



Komplementär-Farbenzirkel

sorptionskoeffizienten für möglichst viele einzelne Wellenlängen (oder kleine Wellenlangengebiete) bestimmt und nachher zu einer „Absorptionskurve" (oder „Durchlaßkurve") vereinigt werden, in der als Abszissen die Wellenlängen des Lichtes, als Ordinaten die Absorptionskoeffizienten (oder auch die Prozente des durchgelassenen Lichtes) aufgetragen werden.

[1]) Von dem Physiologen Th. Engelmann sind derartige Kartons mit Normalspektren zum Nachschattieren veröffentlicht und in den Buchhandel gebracht worden (Verl. von W. Engelmann, Leipzig).

„Absorptions-“ und „Durchlaßkurven“ sind dementsprechend einander reziprok. Die Bestimmung solcher Kurven kann entweder durch Ausmessung der Schwärzungsintensität der photographischen Platte[1]) oder bequemer noch durch ein Spektrophotometer erfolgen. Bezüglich Konstruktion und Bedienung letzterer vgl. die Lehrbücher[2]). Die Untersuchung der ultraroten und ultravioletten „Farbungen“ ist entweder auf bolometrischem (thermometrischen) oder auf photographischem Wege möglich.

Der nach Durchgang des normalen weißen Lichtes durch ein farbiges System noch vorhandene Teil des Lichtes ergänzt sich bekanntlich mit dem zurückgehaltenen (absorbierten oder abgelenkten) Licht wieder zu weißem Lichte; er ist ihm komplementär.

Fig. 100.

Wellenlänge in μ	ca 0 8 – 0 75	70	65	60	55	53	50	48	45	43	40	0 38 – 0 3 μ
Subjektive Farbe	(ultrarot braunrot)	purpur	rot	orange	gelb	grüngelb	grün	blaugrün	blau	indigo	violett	(lavendelgrau ultraviolett)
Absorbierte Farbe		grün	grün blau	blau	indigo	violett	purpur	rot	orange	gelb	grüngelb	
Wellenlänge in μ		50	48	45	43	40	70	65	60	55	53	

→ hypsochrome Farbänderungen →
← bathochrome Farbänderungen ←

Tabelle von (subjektiven) Komplementärfarben und Absorptionsfarben

In einfacheren Fällen, speziell bei Dispersoiden mit ausgesprochener Färbung, wird nun ein Teil des Spektrums ganz besonders stark vom Kolloid absorbiert werden resp im Spektroskop besonders stark geschwärzt erscheinen Dasjenige Wellenlängengebiet, in dem sich ein solches ausgesprochenes Absorptionsmaximum befindet, kann also ebenfalls zur Kennzeichnung der Farbe des Dispersoids angegeben werden; so spricht man z. B. bei rotem kolloiden Gold von einem Absorptionsmaximum zwischen $\lambda = 520$—$540\ \mu\mu$, d. h. im grünen und grüngelben Teile des Absorptionsspektrums. Für manche qualitative Zwecke genügt m. a. W. die Angabe der Komple-

[1]) Dabei darf aber nicht etwa die Schwärzungsintensität direkt gleich der Lichtintensität gesetzt werden; vielmehr muß das Schwarzschildsche Gesetz Berücksichtigung finden; siehe folgende Anmerkung.

[2]) Z. B. in Wilh. Ostwald-Luther-Drucker, Hand- u. Hilfsbuch. 3. Aufl. Leipzig 1910, S. 335 ff.

mentärfarbe, um auf die Lage des Absorptionsmaximums Schlusse ziehen zu können, insofern, als der subjektiven Farbe eines Systems häufig nur eine Absorptionsfarbe entspricht. Nachfolgende Tabelle 54 gibt eine derartige Zuordnung von Komplementärfarben nach H. Helmholtz. Noch bequemer ist für derartige Zwecke vielleicht ein Farbenzirkel bzw. ein Schema etwa von der Art der in Fig. 99 und 100 abgebildeten[1]).

Tab. 54.
Komplementärfarben nach H. Helmholtz.

Farbe	Wellenlänge	Komplementarfarbe	Wellenlänge
Rot	.656 μ	Grün (blaulich)	0.492 μ
Orange	.608	Blau	.490
Goldgelb	.585 — .574	Blau	.485 — .482
Gelb	.567 — .564	Indigo	.465 — .462
Grüngelb	.564 u. kleiner	Violett	.433 u kleiner

Von besonderer Wichtigkeit erscheint nun die experimentelle Trennung der konsumptiven Absorptionsfarben von den Heterogenitatsfarben in einem Dispersoid, um so mehr, als der allgemeine und vielleicht auch häufigste Fall das gleichzeitige Vorhandensein beider Farbarten an ein und demselben System sein wird. Wir konnen zu diesem Zweck die Intensität E einer Wellenlange des einfallenden Lichtes zunachst zerlegen in folgende Anteile.

$$E = D + S,$$

wobei D der durchgelassene, S der seitlich ausgestrahlte Lichtanteil ist. Nun kann aber sowohl der durchgelassene als auch der seitlich ausgestrahlte Lichtanteil geschwächt werden durch normale konsumptive Absorption, und zwar ist in ein und demselben Dispersoid der Koeffizient (der Bruchteil) dieser Schwächung, nicht jedoch im allgemeinen der absolute Betrag des Intensitatsverlustes gleich bei Durchgangs- und Seitenlicht. Letzterer ist gleich dem Produkt aus Intensität mal dem Absorptionskoeffizienten a, wobei der Anteil von Dispersionsmittel

[1]) Wo. Ostwald, Koll. Beih. 2, 412 (1911).

und disperser Phase an dieser konsumptiven Absorption nicht ohne weiteres voneinander getrennt werden kann. Es gilt also die Beziehung

$$E = (D - aD) + (S - aS) = (1 - a)(D + S)$$

$$a = 1 - \frac{E}{D + S}$$

Da in dieser Formel E, D und S direkt experimentell bestimmt werden können, so läßt sich auch der Absorptionskoeffizient a für jede Wellenlänge und damit auch aD und aS, d. h. die absorptiven Anteile der Doppelfärbung für jede Wellenlänge, bestimmen. Obgleich eine derartige Trennung von Absorptions- und Heterogenitätsfarben in Dispersoiden offenbar von großer theoretischer Wichtigkeit ist, so scheint sie bisher noch nie vorgenommen worden zu sein.

Schließlich sei auf ein qualitatives Kennzeichen aufmerksam gemacht, auf Grund dessen man allgemein das Vorhandensein von konsumptiven Absorptionsfarben neben Heterogenitätsfarben feststellen kann. Falls keine selektive Absorption eintritt, so müssen bei Verwendung von weißem Licht Seiten- und Durchlaßfarbe einander komplementär sein, d. h. sich wieder zu weiß ergänzen. Dies kann offenbar nicht eintreten, wenn sowohl Seiten- wie Durchgangslicht durch selektive Absorption verändert werden. Denn nehmen wir z. B. bei einer Chromolyse blaues Durchgangslicht, orangefarbenes Seitenlicht, dazu aber noch selektive Absorption im Grün an, so wird das Durchgangslicht einen violetten Ton, das Seitenlicht aber einen rötlichen haben, ganz entsprechend einer Betrachtung beider Lichtarten durch einen roten Schirm. Violett und Rot sind indessen nicht mehr komplementär, und es lassen sich auf diese Weise nicht nur Schlüsse auf das Vorhandensein von konsumptiver Absorption, sondern sogar auf die Absorptionsfarbe ziehen (durch „Subtraktion" einer beiden gemeinsamen Farbe bis zur Entstehung eines komplementären Paares). Wir werden weiter unten, bei der Besprechung der Farbe des Tyndallkegels und der Ultramikronen, auf derartige Fälle stoßen. Ein besonders interessanter Fall tritt ein, wenn die selektive, konsumptive Absorption gerade den Wellenlängen des Seitenlichtes entspricht, d. h. gerade dessen Färbung aufhebt. In diesem Falle kann trotz ausgesprochener Durchgangsfärbung das Seitenlicht weiß oder nur schwach gefärbt erscheinen, ent-

sprechend dem nicht chromatisch gespaltenen Anteil des seitlich abgelenkten Lichtes. Auch für diesen Fall findet man gelegentlich bei Tyndallversuchen und unter dem Ultramikroskop Beispiele In allen diesen Fällen kann man aber mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen, daß es sich nicht um eine reine Chromolyse. sondern um gleichzeitige konsumptive Absorption usw. handelt.

Allgemein wäre zu wünschen, daß bei künftigen Untersuchungen über die Farbe submolekularer disperser Systeme stets zwei Absorptionskurven gemessen und wiedergegeben würden: Die Absorptionskurve des durchfallenden und die des Seitenlichtes. Ist gleichzeitig auch noch die Intensitätskurve der benutzten Lichtquelle bekannt, so ist auch die obige Trennung von Absorptions- und Heterogenitätsfärbung ermoglicht.

§ 20. Farben „farbloser“ Kolloide. Allgemeines. Brechungsfarben.

1. Farben nichtmetallischer Dispersoide. Allgemeines. Unter nichtmetallischen Dispersoiden sollen im folgenden Systeme verstanden werden, deren disperse Phase keinen abnorm hohen Absorptions- resp. Extinktionskoeffizienten zeigt. Der Begriff „metallisch“ ist hier m. a. W. nur im optischen Sinne gebraucht, und kolloide Kohle, desgleichen viele kolloide Farbstoffe wurden dementsprechend ebenfalls nicht zu den hier zu behandelnden Stoffen gehören. Vielmehr gehoren hierher die zahllosen Suspensoide und Emulsoide ohne ausgesprochene Eigenfarbung, d. h. Systeme, deren disperse Phase in nicht oder grobdispersem Zustande im sichtbaren Spektrum keine merkliche Farbe zeigten, deren Farbung vielmehr erst durch Ubergang in den dispersen Zustand zustande kommt. Zu diesen Systemen gehoren z. B. die Suspensoide aus wenig Mastix in viel Wasser, die typischen Emulsoide wie Eiweißlosungen, Gelatine, Kieselsäure, Seifen usw., die „kritischen“ Dispersoide bei der Verdampfung und Entmischung von Flüssigkeiten, ein Teil der flüssigen Kristalle resp. kristallinischen Flussigkeiten usw. Es sind mit andern Worten Systeme, deren Farben ganz vorwiegend auf Heterogenitätsfärbung, d. h. auf chromolytischer Spaltung

infolge von Brechung, Spiegelung, Beugung usw. beruhen. Daß in der Tat nur durch Zerteilung zweier in nicht dispersem Zustande völlig „farbloser“ Phasen (z. B. Glas und Benzol-Schwefelkohlenstoff) mannigfaltige und ausgesprochene Färbungen entstehen können, wird aus dem folgenden zur Genüge hervorgehen.

Versucht man die Farberscheinungen derartiger Dispersoide zu klassifizieren, so erscheint als ideale Systematik die nach den optischen Prinzipien, welche von Fall zu Fall chromolytisch wirken. Es wären also Beispiele zu geben speziell für Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsfarben. Indessen zeigt die nähere Betrachtung konkreter Fälle, daß in den seltensten Fällen nur ein oder auch nur vorwiegend ein farbengebendes Prinzip vorhanden ist, daß vielmehr in der Regel Brechung und Spiegelung, oder Spiegelung und Beugung usw. gleichzeitig als farbbildende Faktoren auftreten, wobei noch normale konsumptive Absorption hinzukommen kann. Diese Verknüpfung ist zum Teil im Zusammenhang der genannten optischen Erscheinungen begründet; bei jeder Brechung in einem dispersem System findet notwendig auch eine Spiegelung statt usw. Ferner ist zu bedenken, daß normale, d. h. den bisher bekannten Gesetzen gehorchende Brechungen und Spiegelungen in typischen Kolloiden aus oft genannten Gründen gar nicht mehr auftreten können. Man wird im speziellen wohldefinierte Brechungs- und Spiegelungsfarben daher nur bei groberen Dispersionen erwarten können, obschon natürlich eine Erörterung dieser Färbungen von größter Wichtigkeit auch für die Farben eigentlicher Kolloide ist. Wenn daher im folgenden zwischen Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsfärbungen unterschieden wird, so soll hiermit nur das vorherrschende, nicht das einzige Farbungsprinzip namhaft gemacht, sowie andrerseits der tief eingreifende Einfluß des Dispersitätsgrades auf den Charakter der zugrunde liegenden optischen Vorgänge nicht vergessen werden.

2. Brechungsfarben[1]. Von C. Christiansen[2]) ist ein außerordentlich interessanter, anscheinend bisher ziemlich wenig beachteter Versuch angegeben worden, in welchem disperse Systeme reine, schöne und mannigfaltige Farben zeigen, ohne daß die disperse Phase oder das Dispersionsmittel selbst eine ausgesprochene selektive Absorption (im sichtbaren Spektrum) besitzt. Pulverisiert man z. B. gutes, farbloses Glas (aber auch z. B. Kristalle von NaCl usw.) und bringt das Pulver in eine Flüssigkeit, die annähernd denselben Brechungsexponenten hat wie das Glas (z. B. in eine Mischung von Benzol und Schwefelkohlenstoff: Glas 1.52, Benzol 1.5, Schwefelkohlenstoff 1.6), so erscheint das System gefärbt. Durch Zugießen einiger Tropfen Benzol oder Schwefelkohlenstoff, d. h. durch minimale Änderungen des Brechungsvermögens des Dispersionsmittels werden die Farben geändert, und es gelingt sogar, dem System nacheinander alle Spektralfarben zu erteilen[3]).

Zur genaueren Orientierung seien einige Versuchsbeschreibungen von C. Christiansen wörtlich zitiert: „(Glaspulver, in Benzol mit wenig Schwefelkohlenstoff.) — Nimmt man die Mischung in einem parallelepipedischen Gefäße vor, so erscheint der Himmel durch dasselbe grün, die Sprossen und die nächsten Umgebungen des Fensters erscheinen rotviolett. Ändert man durch Zugießen einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff die Zusammensetzung der Flüssigkeit, so wird der Himmel erst gelb, dann rot, und die Sprossen werden komplementär gefärbt. Setzt man dagegen mehr Benzol hinzu, so wird der Himmel erst blau, dann violett, und die Sprossen ändern ihre Farbe in entsprechender Weise. — Bei Wiederholung dieser Versuche nimmt man zweckmäßig 5 ccm Benzol und bringt eine

---

[1]) Das Wort „Brechungsfarben“ (refraction colours) scheint von J. C. McConnel (Phil. Mag. [V], 24, Nov 1887, 28, 272, 1889, 29, 167, 453, 1890) zum erstenmal bei der Farbenanalyse der Sonnenkorona in Gegenwart von Eisnadeln, Tröpfchen usw. gebraucht worden zu sein.

[2]) C. Christiansen, Wiedem. Ann. 23, 298 (1884), 24, 439 (1885); siehe auch M. Le Blanc, Z. f. physik. Chem. 10, 433 (1892), H. Ambronn, Ber. d. Ges. d. Wiss. Leipzig, 48, 134 (1896).

[3]) C. Christiansen gibt an, daß man auf diese Weise ausgezeichnete, allerdings temperaturempfindliche monochromatische Filter erhalten kann.

Messerspitze gepulvertes Chlornatrium hinein. Es sinkt als weißes Pulver zu Boden. Bei Zusatz von 2 ccm Schwefelkohlenstoff und Schütteln zeigen sich die Schatten gelb, gießt man wiederholt je 1 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, so werden die Schatten erst rotviolett, dann blau und endlich blaugrün. Wenn die letztgenannte Färbung eintritt, ist die Flüssigkeit wieder trübe geworden, und bei weiterem Zugießen von Schwefelkohlenstoff wird das Pulver wieder weiß. Hätte man eine großere Menge von Chlornatrium genommen, so wären die Farben intensiver gewesen, es würde dann auch das durchgegangene Licht gefärbt gewesen sein. — Ich habe in derselben Weise eine Menge von Pulvern untersucht und immer dasselbe Resultat erhalten, wenn sie einfachbrechend sind[1]."

Die Temperatur beeinflußt die Färbung dieser Systeme sehr wesentlich, entsprechend dem großen Temperaturkoeffizienten der Brechung von Benzol und Schwefelkohlenstoff. Besonders bemerkenswert ist der Einfluß des Dispersitätsgrades. Bei sehr feinen Pulvern nämlich (C. Christiansen gibt Durchmesser von < 10—$30\ \mu$), wie sie durch sorgfältiges Schlämmen in Petroleum erhalten werden, bleibt das hindurchgehende Licht nicht mehr monochromatisch. Das vorher als ein monochrom gefärbter Streifen erscheinende Bild eines Spektrums verbreitert sich mit zunehmendem Dispersitätsgrade und wird mehrfarbig. Ja bei den feinsten Pulvern geht nach C. Christiansen fast das ganze Spektrum wieder hindurch. — Stammt das Pulver von doppelbrechenden Kristallen, so treten zwar auch Farben auf, indessen meist nur unreine und stark mit weißem Lichte gemischte Nuancen.

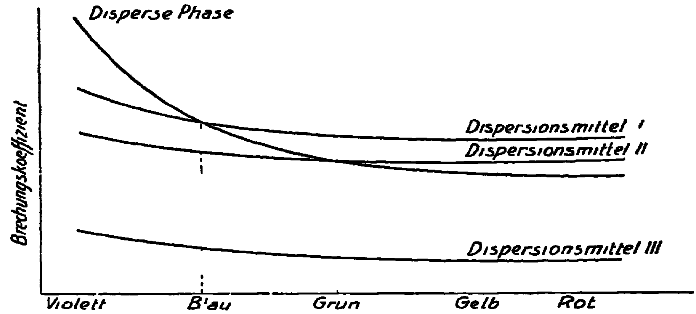
Die von C. Christiansen nur angedeutete Erklärung dieser hübschen Erscheinung beruht darauf, daß strenggenommen disperse Phase und Dispersionsmittel nur für eine resp. nur für ausgewählte Wellenlängen identische Brechungskoeffizienten haben werden, da im allgemeinen ihre Dispersionskurven[2]) sich

[1]) Der Verfasser hat diese Versuche mehrfach mit gutem Erfolge für Vorlesungszwecke wiederholt. Geht man von reinem Benzol aus, so erhält man bei sorgfältigem Zusatz die Durchsichtsfarben: Violett, Blau, Grün, Gelb, Rot, also eine Farbserie mit stetig zunehmender Wellenlänge.

[2]) D. h. die Kurven, welche die Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten von der Wellenlänge des Lichtes darstellen, siehe hierzu Kap. 7.

nur punktweise schneiden können, oder da bekanntlich auch farblose Körper (wie etwa verschiedene Gläser) sehr verschiedene Brechungswerte in verschiedenen Teilen des Spektrums zu besitzen pflegen. Stimmt z. B. der Brechungskoeffizient von Dispersionsmittel und disperser Phase gerade im Blau überein, so gehen die blauen Strahlen ungehindert durch das System hindurch, die übrigen speziell gelben und roten werden dagegen seitlich gebrochen und reflektiert. Das System erscheint bei Durchsicht blau, bei Aufsicht (speziell auf dunklerem Hintergrunde) gelbrot. Bei weiterer Variation des Brechungskoeffizienten des Dispersionsmittels tritt z. B. Gleichheit der Brechung

Fig 101.



im Grün auf, während die frühere Übereinstimmung im Blau wieder verschwindet, das System ist bei Durchsicht grün, bei Reflexion komplementär, d. h. rot gefärbt usw. Kurz gesagt, wir haben es hier mit einer selektiven Brechung und Reflexion zu tun, deren Charakter mit der Differenz des Brechungskoeffizienten stetig variiert[1]).

Zur Veranschaulichung diene die schematische Fig 101. Im ersten Fall schneidet die Brechungskurve des Dispersionsmittels die entsprechende Kurve der dispersen Phase im Blau, im zweiten Fall (z. B. bei mehr Zusatz von Benzol) im Grün.

Fig. 101 erklärt auch nun weiterhin, warum nur bei kleinen Unterschieden im Brechungsvermögen ausgesprochene Brechungsfarben auftreten können. Denken wir uns z. B. ein Dispersions-

[1]) Siehe zur Theorie dieser Erscheinungen auch B. Walter, Die Oberflächenfarben usw. (Braunschweig 1895) S. 19ff.

mittel (III), dessen durchschnittlicher Brechungskoeffizient stark verschieden ist von dem der dispersen Phase, so werden auch die Brechungswerte für alle einzelnen Wellenlängen stark verschieden voneinander sein. Die Dispersionskurven werden sich überhaupt nicht im sichtbaren Spektrum schneiden, und es wird bei keiner Wellenlänge Identität der Brechung eintreten können. Wir können also umgekehrt die Bedingung für das Auftreten von Brechungsfarben so definieren, daß wir sagen: Brechungsfarben können nur dann entstehen, wenn die Dispersions-(Brechungs-)kurven von disperser Phase und Dispersionsmittel sich schneiden[1]).

Besonders bemerkenswert erscheint nun die Feststellung, daß bei steigendem Dispersitätsgrad der Pulver die Reinheit und Ausgiebigkeit der Chromolyse abnahm[2]). Man konnte von vornherein erwarten, daß die Chromolyse umgekehrt um so intensiver wird, je hoher dispers das System ist, je häufiger also selektive Brechung und Reflexion werden. Nun kann man indessen allgemein folgern, daß die chromatische Spaltung bei mittleren Dispersitätswerten (hier bei Teilchengrößen von $> 10\,\mu$) ein Maximum zeigt. Dann natürlich werden zunächst an ganz groben Pulvern nur undeutliche Farbenerscheinungen auftreten. Andrerseits ist aber bereits bei den Trübungserscheinungen darauf hingewiesen worden, daß bei stetig zunehmendem Dispersitätsgrade ein Trübungsmaximum auftreten muß, nämlich bei den Teilchengrößen, bei denen normale Brechung und Spiegelung aufhören, dagegen die Beugung die Hauptursache der Trübung wird (s § 2ff.). Es liegt nun nahe, Trübungs- und chromolytisches Färbungsmaximum miteinander in Zusammenhang zu bringen. Bei Teilchengrößen, bei denen die Beugung des Lichtes schon eine große Rolle spielt, muß in der Tat die Reinheit einer auf selektiver Brechung beruhenden Chromolyse erheblich abnehmen, da nunmehr auch gemischtes Licht zu einem größeren Betrage sowohl zum Durchlaß kommt,

---

1) Eventuell auch bei Berührung der beiden Dispersionskurven

2) C. Christiansen äußert selbst sein Erstaunen, indem er sagt· „Es muß dies als eine neue Eigenschaft des Lichtes betrachtet werden, und ich sehe darin einen Beweis dafür, daß Mischungen von feinen Pulvern und Flüssigkeiten sich unter Umständen wie Mischungen von Wasser und Alkohol verhalten, daß somit das Brechungsverhältnis der Mischung von dem der Bestandteile verschieden ist“

als auch zur Seite abgelenkt wird. Ganz entsprechend aber der allgemeinen Abnahme der Trübungsstärke muß auch das System fur die Einzelfarben wieder durchlassiger werden, um so mehr, je kleiner die abbeugenden Teilchen sind, je klarer also das System wieder wird. Während diese Erklarung fur den allgemeinen Gang der Christiansenschen Versuche mit steigendem Dispersitatsgrad plausibel erscheint, ist einigermaßen verwunderlich der Umstand, daß hier ein Vorherrschen der Beugungstrübung schon bei Teilchengroßen von 10—30 μ eintreten soll. Dies erscheint nach den Ausführungen auf S. 18ff. etwas früh, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Lichtwellenlangen weniger als 1 μ betragen.

In diesem Zusammenhang ware von allergrößtem Interesse eine optische Untersuchung des von C Paal[1]) bekanntlich gerade als Benzolosol usw. gewonnenen kolloiden NaCl. Allerdings ware hier die Eigenfarbung des organischen Dispersionsmittels (Gelb bis Rot) etwas storend, so daß vielleicht die von P. P von Weimarn[2]) in Ather-Amylalkohol erhaltenen Systeme vorzuziehen sind. Würden sich auch hier bei Zusatz von geeigneten Mischflussigkeiten analoge Färbungen ergeben, so ware das ein Hinweis, daß die Christiansenschen Versuche mit variierendem Dispersitatsgrad anders erklart werden mussen Uberdies ist der Einfluß der Konzentration des Systems bei diesen Versuchen bisher auch noch nicht quantitativ berucksichtigt worden, so daß ein nochmaliges Studium der Chromolysen in grobdispersen Systemen in mehrfacher Hinsicht von Interesse ware

Daß nun in der Tat nicht nur grobdisperse, sondern auch kolloide Systeme ganz analoge Brechungsfarben zeigen konnen, erweist ein Praparat, mit dessen optischen Eigenschaften der Verfasser erst kürzlich bekannt wurde Es handelt sich um den Zimtsaureathylester[3]), der bekanntlich spontan, ferner unter dem Einfluß von Licht usw. zu einer isokolloiden Gallerte polymerisiert[4]), analog etwa Styrol → Metastyrol,

[1]) C. Paal, Ber. d d. chem Ges 39, 1436, (mit G Kuhn) 39, 2859, 2865 (1906).

[2]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr 3. 89 (1908).

[3]) Der Verfasser verdankt das Praparat Dr E. Brauer-Leipzig.

[4]) Siehe z B A Kronstein, Ber. d d chem. Ges. 35, 4150, 4153 (1902). Dieser Autor hat bereits die „merkwurdige“ Farberscheinung beobachtet.

Isopren → Kautschuk usw. Diese verschieden stark polymerisierten Systeme zeigen nun in ausgesprochenster Weise Brechungsfarben, die in jeder Beziehung denjenigen der Christiansenschen Systeme entsprechen. In einem bei ca. 10° nicht mehr tropfbar flussigem Zustande sind die Farben bei Durchsicht violettrot, bei Aufsicht komplementär schon grun. Erwärmt man das Produkt, wobei es teilweise wieder flussig wird, so wird die Durchsichtsfarbe stärker rotlich und schließlich gelb, während die Seitenfarbe ausgesprochen stahlblau erscheint. Bei weiterem Erhitzen über offener Flamme bemerkt man — anfangend bei der Färbung gelb-blau — eine Trübung der vorher vollig durchsichtigen Substanz, die allmahlich dick weißlich wird. Sodann findet wiederum eine Klarung statt, diesmal aber ohne merklichen Farbenwechsel, und es resultiert eine gelbliche Flüssigkeit. Beim Abkühlen entsteht nach einigen Stunden wiederum eine rotviolett-grune Färbung; das Trübungsstadium und das gelb-blaue Stadium werden nicht durchlaufen. Allerdings ist die rotviolett-grune Färbung meist nicht so schon wie vor dem Erhitzen, sondern wird etwas verdeckt durch den nunmehr gelblichen Farbton des Stoffes, der vermutlich ein Zeichen von Zersetzung ist[1].

Die Deutung dieser Erscheinung ist anlehnend an die Versuche mit Pulvern folgende. Die polymerisierte Gallerte ist zunächst ein Isokolloid. Der unpolymerisierte Ester (Dispersionsmittel) und sein Polymerisationsprodukt (disperse Phase) haben dabei einen nur sehr geringen Brechungsunterschied, andrerseits aber eine verschiedene Dispersionskurve, so daß in dem oben genannten Ausgangszustand eine Übereinstimmung des Brechungskoeffizienten nur im Rotviolett vorhanden ist. Durch Erhitzen kann nun einerseits der Brechungskoeffizient beider oder einer der Phasen und damit der Schnittpunkt ihrer Dispersionskurven verändert werden, oder aber es findet gleichzeitig eine Variation des Dispersitats- und Solvatationsgrades der dispersen Phase statt, wie sich dies in der teilweisen Schmelzung der Gallerte offenbart. Während das Entstehen des milchigen Zustandes allein durch zu große Brechungsdifferenz erklärt werden kann, ist für das endgultige

[1]) Über weitere Versuche an diesem interessanten Stoff wird a. a. O. berichtet werden.

Klarwerden der Flussigkeit beim Erwärmen eine kolloide Zustandsänderung (Depolymerisation) offensichtlich verantwortlich zu machen.

Hierfur spricht auch, daß beim Abkühlen, dem eine erneute, aber schwache Polymerisation entspricht, zwar die Doppelfärbung rotviolett-grün wieder eintritt, nicht jedoch das trube und das blau-gelbe Stadium, endlich aber auch nicht sofort die ursprüngliche, fast vollige Gelatinierung. — Es ist nun nicht sehr wahrscheinlich, daß der Durchmesser dieser aus Polymolekeln bestehenden Teilchen der dispersen Phase oder aber der Durchmesser irgendeiner andern emulsoiden z. B. Wabenstruktur auch in diesem Falle großer ist als 10—30 μ, und wir hatten hier also einen Fall von Brechungs- oder Dispersionsfarben in typisch kolloiden Systemen[1]).

Anhangsweise sei noch darauf hingewiesen, daß bekanntlich auch die Dichte einen Einfluß auf den Wert des Brechungskoeffizienten hat[2]). Bei Berucksichtigung dieser Abhängigkeit bietet sich eine weitere theoretische Moglichkeit fur eine Farbvariation einfach durch intensive Zerteilung des betreffenden Stoffes. Denn es wurde mehrmals darauf hingewiesen, daß mit der Zerteilung einer Phase auch ihre Dichte sich nicht unerheblich zu andern, insbesondere zuzunehmen vermag. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß eine eingehendere Untersuchung des Einflusses des Dispersitatsgrades derartige Wirkungen auch von Dichteanderungen auf die Qualitat der Brechungsfarben wird erkennen lassen.

---

[1]) Weitere z B ultramikroskopische Untersuchungen sind im Gange — Es ist anzunehmen, daß nicht nur gerade der Zimtsaureathylester das einzige polymerisierende System mit Brechungsfarben ist, und es ware von Interesse, auch bei andern Polymerisationsprozessen moglichst farbloser Flussigkeiten nach weiteren Beispielen fur diese interessanten Erscheinungen zu suchen — Anm b. d. Korr. Ein weiteres hierhergehoriges Beispiel ist anscheinend das Kaliumsilicofluorid, das als gallertartiger Niederschlag mit anscheinend ahnlichen „irisierenden“ Farben auftritt (siehe Abeggs Handb d. anorg. Chem. III, 2, 309) Merkwurdigerweise zeigt das entsprechende Natriumsalz (Na_2SiFl_6) die Erscheinung nicht. Auch die prachtvollen Farbungen, die man bei manchen kristallinischen Flussigkeiten beim Abkuhlen ihrer Schmelzen gerade im anisotropen Gebiete beobachtet, gehoren vermutlich hierher.

[2]) Siehe z. B. O. Lummer in Müller-Pouillet, Lehrb. 2, 3, S. 270 ff. (1907) usw.

§ 21. Opaleszenz- oder Beugungsfarben.

1. Allgemeines. Eine der häufigsten und bekanntesten Farbenerscheinungen an Dispersoiden ohne ausgesprochene Eigenfärbung, indessen mit mehr oder weniger Trübung, ist die Doppelfarbung gelb-rotlich bei Durchsicht und violett-blau bei Aufsicht. Schon Leonardo da Vinci kannte diese Farberscheinungen sehr genau, und Goethe sah bekanntlich in ihr das „Urphänomen“ der ganzen Farbenlehre. Man bezeichnet diese Farberscheinungen haufig als „Farben truber Medien“, fälschlich auch als „Fluoreszenz“ oder Pseudofluoreszenz“ usw. Im folgenden soll streng der Ausdruck „Opaleszenz“ für diese Doppelfarbung trüber Dispersoide beibehalten werden, entsprechend dem besonders ausgepragten und bekannten, wennschon vermutlich nur teilweise hierher gehorigen Farbenspiel des Opals. Es ist dabei Opaleszenz nicht gleichbedeutend mit Trübung; letzterer Name bezeichnet nur das Vorhandensein von seitlicher Strahlung ohne Rucksicht auf die Qualität oder Farbe dieser Strahlung. Uber den naheren Zusammenhang zwischen Opaleszenz und Trubungsstarke vergleiche w. u. S 392

In fast demselben Maße wie die Trubung ist auch die Opaleszenz unter Dispersoiden aller Art verbreitet, vorausgesetzt, daß es sich nicht um allzu grobe Dispersionen handelt Beispiele[1]) fur Opaleszenz bei Suspensoiden liefern z B. die bekannten Mastixsuspensoide, kolloider Schwefel, die feineren Aufschwemmungen von Kaolin, Ton, Quarz usw., alle moglichen Niederschläge wie etwa Chlorsilber beim Entstehen, kolloides Eis in Ather oder Chloroform (siehe weiter unten) usw. Ebenso, vielleicht noch mehr verbreitet, ist Opaleszenz bei Emulsoiden und solvatisierten Kolloiden; die meisten Eiweißlösungen opaleszieren namentlich in großeren Schichten, dasselbe gilt fur Kieselsäuresole und -gallerten, fur „farblose“ kolloide Hydroxyde aller Art, für gereinigte Kautschuksole, ferner aber auch für kritische Flussig-

[1]) Goethe gibt bereits eine Sammlung von gasformigen, flüssigen und festen Systemen mit Opaleszenzfarben (Farbenlehre, Abschnitt 152ff.). Siehe auch E. Brucke, l. c

keitsgemische[1]), kristallinische Flussigkeiten[2]) usw. Opaleszierende flussige Dispersoide mit gasförmiger disperser Phase sind z. B. Flussigkeiten im kritischen Verdampfungspunkte. Auch bei gasförmigem Dispersionsmittel und fester wie flüssiger disperser Phase beobachtet man häufig Opaleszenz. Trockner, d. h. nicht aus dem Munde kommender Tabakrauch sieht blau aus gegen einen dunklen Hintergrund, gelb bei Durchsicht z. B. gegen weißes Papier. Ahnliches gilt für den nicht zu konzentrierten Dampf der Lokomotive; auf die prachtvoll blau-gelb gefarbten, photochemisch erzeugten Nebel J. Tyndalls ist bereits oben (S. 97) aufmerksam gemacht worden. Das Gelb und Rot des Sonnenauf- und -unterganges ist die Durchsichtsfarbe des komplexen Himmeldispersoids; das Blau und Violett der Fernen seine Aufsichtsfarbe. Schließlich zeigen auch feste Dispersoide der verschiedensten Art Opaleszenz; es sei an Milchglas resp. an das häufig durch Ausscheidungen verunreinigte Glas an den Wanden der Schmelzhafen erinnert, ferner an wasserarme Kieselsauregele[3]), an manche Formen von Gletschereis[4]), sowie uberhaupt an viele Erstarrungsformen (Glaser) homogener und molekulardisperser Systeme (z. B. plotzlich durch Eingießen in flussige Luft erstarrter Schwefel, P P von Weimarn)[5]), an Pergamentpapier (Goethe), Seife, Paraffin usw.

Von großer Wichtigkeit ist nun, daß Opaleszenzfarben auftreten, gleichgultig, welches die chemische wie die spezielle optische Beschaffenheit von disperser Phase und Dispersionsmittel ist Es ist insbesondere fur den allgemeinen Effekt gleichgultig, welche Brechungskoeffizienten die beteiligten Phasen haben, vorausgesetzt, daß uberhaupt

---

1) Siehe Wilh Ostwald, Lehrb. II, 2, 682 ff.

2) Siehe O Lehmann, z B Die neue Welt der flussigen Kristalle (Leipzig 1911), 245, 375.

3) Beim Opal treten moglicherweise neben Opaleszenz noch Interferenzfarben auf im Gefolge von lamellenartiger Struktur (siehe oben S. 366).

4) Siehe insbesondere G Quincke, Anm. d. Physik 18, 11 (1905), daselbst weitere Literatur.

5) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 6, 250 (1910), 7, 92 (1910); 8, 214 (1911); Opaleszenz ist in dieser Arbeit im Sinne von Trübung gebraucht.

ein Brechungsunterschied vorhanden ist. Schon J. Tyndall[1]) wies auf diese ihm „auffällig" erscheinende Tatsache hin; die angeführten Beispiele zeigen sie ohne weiteres. Hierdurch unterscheiden sich aber die Opaleszenzfarben sehr wesentlich z. B. von den im vorigen Abschnitt besprochenen Brechungsfarben. Es ergibt sich hieraus weiterhin, daß als farberzeugendes Prinzip solche optische Vorgänge für die Opaleszenz heranzuziehen sind, welche ebenfalls in gewissem Maße unabhängig sind von dem speziellen Wert des Brechungsunterschiedes. Dies sind, wie wir in § 2 ff. sehen werden, Spiegelung (in noch näher zu definierendem Umfang) und insbesondere Beugung.

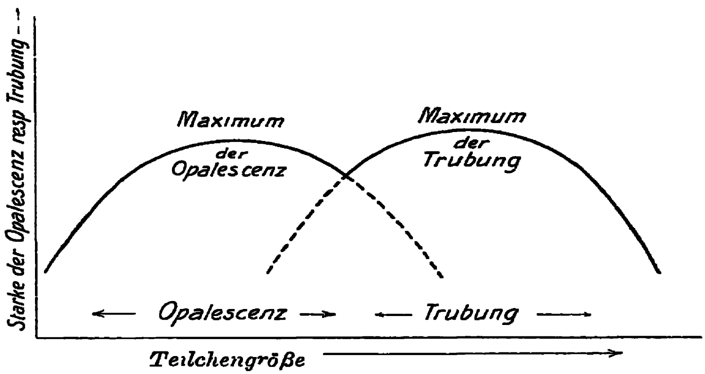
2. *Opaleszenz und Trübung.* Es ist allgemein bekannt, daß Opaleszenzfarben erst bei relativ hochdispersen Systemen auftreten. E. Brücke (l. c.) gibt zahlreiche Beispiele für diese Abhängigkeit. Mikroskopisch differenzierbare Dispersoide zeigen meist keine oder nur schwache Opaleszenzfarben. Die nähere Untersuchung zeigt nun, daß Opaleszenzfarben vorwiegend in dem Dispersitätsgebiete auftreten, in welchem die Trübungsstärke mit zunehmender Zerteilung bereits wieder abnimmt.

Man erkennt den angegebenen engen Zusammenhang zwischen Opaleszenz und Trübung besonders deutlich, wenn man eine Serie von Dispersoiden mit verschiedenen Dispersitätsgraden, aber zusammengesetzt aus denselben Komponenten, auf die genannten optischen Eigenschaften hin vergleicht. Man kann sich solche Dispersoidserien nach dem Vorgang von E. Brücke z. B. dadurch herstellen, daß man zunächst eine Serie von alkoholischen Mastixlösungen verschiedener Konzentration (durch Verdünnung einer konzentrierten Lösung) darstellt und sodann gleiche Volumina dieser Lösungen möglichst schnell mit gleichen, aber größeren Mengen destillierten Wassers schüttelt. Bei den größten Mastixkonzentrationen kann man auf diese Weise Gebilde erhalten, in denen mikro- und makroskopisch große Flocken ausgeschiedenen Mastix herumschwimmen; bei sehr kleinen Mastixkonzentrationen läßt sich zuweilen, nach-

[1]) J. Tyndall, Phil. Mag. (4) 37, 388 (1869); siehe auch weiter unten Abschnitt 4.

dem die Flüssigkeit zu Ruhe gekommen ist, mit dem bloßen Auge kaum eine Veränderung konstatieren. Zwischen diesen Extremen finden sich nun disperse Systeme, die sehr verschiedene Grade sowohl von Opaleszenz als auch von Trübung aufweisen, und zwar findet man die am stärksten violett-rotgelb opaleszierenden Systeme im Gebiete der kleinen Mastixkonzentrationen, die weißen, gleichzeitig undurchsichtigsten Systeme im Bereiche der großen Mastixkonzentrationen[1]). Da die mikroskopische Betrachtung oder auch die verschieden große Stabilität usw. der Gebilde zeigt, daß der Dispersitätsgrad der Mastixsuspensoide um so größer ist, je verdünnter die

Fig. 102.



Ausgangslösung war, so ergibt sich, daß die weißliche Trübung charakteristisch ist für relativ grobdisperse Gebilde, und daß an ihre Stelle die Opaleszenz in dem Maße tritt, in dem der Dispersitätsgrad des Systems anwächst. Mit steigendem Dispersitätsgrade macht also die Trübung gleichsam der Opaleszenz Platz, ohne daß indessen ein scharfer Sprung etwa bei einem bestimmten Dispersitätsgrad zu beobachten wäre. Schematisch lassen sich diese Verhältnisse z. B. durch beistehende Fig. 102 veranschaulichen[2]).

---

[1]) Bei einer genaueren quantitativen Untersuchung dürften natürlich nur Systeme miteinander verglichen werden, deren Endkonzentrationen in bezug auf Mastix durch Verdünnung usw. auf denselben Wert gebracht worden sind.

[2]) Auch dieser Zusammenhang zwischen Opaleszenzfarben und

Sehr deutlich laßt sich die bezeichnete Abhängigkeit zwischen Trübungsstarke, Opaleszenz und Dispersitatsgrad bei der Herstellung von kolloidem Eis in Chloroform (durch schnelle Abkuhlung) erkennen[1]). Bei gleicher Wasserkonzentration erhält man je nach den Versuchsbedingungen sowohl verschieden gefarbte (zwischen stark grau bis weißlich variierend), als auch verschieden stark getrübte Sole. Je kleiner die Eisteilchen sind (festgestellt z. B. durch die Filtrierbarkeit, Stabilität usw. der Sole), um so graublauer resp. weniger weißlich sind auch die Flussigkeiten. Dabei entsprach stets einem blauerem Tone eine großere Durchsichtigkeit resp. eine geringere Trübung.

Ganz analoge Beobachtungen hat auch P. P. von Weimarn (l. i. 1911) z. B. an festen Schwefelalkosolen gemacht. Stellt man ein derartiges festes Schwefelkolloid her durch Eintauchen z. B. einer 0.02—0.04 % alkoholischen Losung in flussige Luft, so erstarrt das System zu einem ev. wasserklaren Glas. Laßt man das Glas nun langsam erwärmen, so findet zunachst ein Kondensationsprozeß des Schwefels statt; er vereinigt sich zu größeren Teilchen, es entsteht zunächst eine prachtvolle blauviolett-gelbe Opaleszenz, die allmahlich aber in eine weißliche, schließlich milchweise Trubung ubergeht. Ist die Konzentration so gewählt, daß bei hoheren Temperaturen die molekulardisperse Loslichkeit des Schwefels starker zunimmt als das Kondensationsbestreben der kolloiden Schwefelteilchen, so muß dementsprechend bei hoherer Temperatur wieder eine Abnahme sowohl der Trubung als auch des Dispersitatsgrades stattfinden. Gleichzeitig aber findet wieder eine Zunahme der Opaleszenzfarbung statt, so daß bei hoherer Temperatur zum zweiten Male schon blauviolett-gelbe Opaleszenz auftreten und wieder verschwinden kann. Dies Beispiel ist besonders instruk-

---

Trübung war schon Goethe bekannt. „Wird dagegen durch ein trubes, von einem darauffallenden Lichte erleuchtetes Mittel die Finsternis gesehen, so erscheint uns eine blaue Farbe, welche immer heller und blasser wird, je mehr sich die Trube des Mittels vermehrt, dagegen immer dunkler und satter sich zeigt, je durchsichtiger das Trube werden kann, ja bei dem mindesten Grad der reinsten Trube als das schönste Violett dem Auge fuhlbar wird“ (Farbenlehre, Abschn. 151, auch 167 usw.).

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 188 (1910).

tiv, da es *zweimal* an ein und demselben System den Zusammenhang zwischen Opaleszenzfarben, Trübungsstärke und Dispersitätsgrad zeigt.

Es geht aus diesen Schilderungen ganz besonders deutlich hervor, daß scharf zwischen Opaleszenz und Trübung unterschieden werden muß, da das Maximum der ersteren stets an anderer Stelle, bei höheren Dispersitätswerten zu liegen pflegt als das Maximum der Trübung.

3. *Ultraviolette Opaleszenz.* Oben (S. 113) wurde darauf hingewiesen, daß mit größter Wahrscheinlichkeit auch die ultravioletten Strahlen zur diffusen Abbeugung in Dispersoiden gelangen und damit einen ultravioletten Tyndallkegel ergeben können. Diese ultraviolette Heterogenitätsfärbung ist von ganz besonderem Interesse darum, weil sie gemäß der Theorie der Beugungstrübung schon bei außerordentlich *hoch*-dispersen Systemen auftreten kann. Nun ist bekannt, daß viele im sichtbaren Spektrum farblose Stoffe ausgesprochene „Färbung“, d. h. Lichtschwächung im Ultraviolett zeigen. Handelt es sich um hochmolekulare Stoffe, so kann aber diese scheinbare Absorption möglicherweise nur eine *Beugungsfärbung*, d. h nicht konsumptiver, sondern nur chromolytischer Natur sein. Es wäre dies, wie erörtert, nachzuweisen durch Feststellung und Messung ultravioletter Tyndallkegel, d. h. durch Messung der *Aussendung* ultravioletter Strahlen senkrecht zu den belichtenden Strahlen

Ganz besonders nahe liegt es nun, in farblosen Kolloiden nach solchen ultravioletten Absorptionsfarben zu suchen resp die bereits gefundenen „Absorptionsfarben“ im Ultraviolett zu analysieren in bezug auf ihren eventuellen Heterogenitätscharakter. Da bisher mit Bewußtsein ein ultravioletter Tyndallkegel überhaupt noch nicht studiert wurde, so ist natürlich auch diese Verknüpfung eine noch zu lösende Aufgabe. Es sei hervorgehoben, daß natürlich nicht erwartet werden kann, *alle* ultravioletten Farben farbloser Kolloide als ultraviolette Opaleszenzfarben deuten zu können. Es ist selbstverständlich, daß auch in Kolloiden echte selektive Absorptionen im Ultraviolett auftreten werden, ebenso wie im sichtbaren Spektrum. Auf der andern Seite ermöglicht aber vielleicht die Hervorhebung des chromolytischen Färbungsprinzipes auch für das *Ultravio*-

lett eine Deutung, z. B. in der Anderung der ultravioletten Färbung mit der Konzentration, dem Dispersitätsgrad usw. Die Uberschrift des vorliegenden Abschnittes ist also nur als ein Programm aufzufassen.

Am meisten studiert wurden bisher — natürlich ohne Unterscheidung zwischen konsumptiver Absorption und chromolytischer Färbung — die ultravioletten Farbungen von Eiweißsolen. Aus der prächtigen Monographie von Ch. Dhéré[1]) seien folgende Beispiele erwähnt:

Allgemein ergab sich, daß alle eigentlichen Eiweißstoffe (Ovalbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Edestin, Globin usw.) bei geeigneter Konzentration und Schichtdicke die ultravioletten Strahlen innerhalb der Wellenlangen 2927 und 2612 Angström (.2927—.2611 μ) ausloschten. Fig. 103 bis 106 geben hierfür einige Beispiele. Sie stellen Photographien (Positive) dar, deren einzelne horizontale Streifen von oben nach unten immer großeren Schichtdicken und demzufolge immer stärkerer Ausloschung entsprechen. Der oberste Streifen enthält das Vergleichsspektrum. Das Gebiet der in den Figuren wiedergegebenen Wellenlängen liegt zwischen 0.396 und 0.200 μ. Neben der allgemeinen, fur alle untersuchten Eiweißstoffe charakteristischen ultravioletten Farbung, zeigen die Figuren sekundare spezielle Verschiedenheiten von Stoff zu Stoff. Außer dieser charakteristischen ultravioletten „Absorptionsbande" findet, wie der Vergleich mit dem Normalspektrum lehrt, gleichzeitig auch im außersten Ultraviolett eine Ausloschung statt, die sich stark mit steigender Schichtdicke nach den großeren Wellenlangen verschiebt, um schließlich mit der „Absorptionsbande" zusammenzufallen. Auch die Absorptionsbande selbst verschiebt sich mit steigender Schichtdicke (oder Konzentration) nach den größeren Wellenlängen.

Besonders interessant ist der Einfluß minimaler Saure- und Alkalimengen auf die ultraviolette Farbung. In allen untersuchten Fällen rückt die Ausloschung nach links (zu den großern Wellenlängen), in der Richtung sauer —> neutral —> alkalisch.

---

[1]) Ch. Dhéré, Recherches spectr. sur l'absorption ultra-violette etc. Fribourg 1909 (daselbst weitere Literatur). Vergl. auch K. Kayser, Handb. d. Spektrosk. Bd. III.

Speziell die Verstärkung durch minimale Alkalizusätze erscheint charakteristisch. Beim Ovalbumin (Fig. 103) geht aus den Angaben von Ch. Dhéré hervor, daß die saure Lösung leicht getrübt, die neutrale fast klar und die alkalische mit dem bloßen Auge völlig klar war. Man könnte hieraus vielleicht schließen, daß Ovalbumin in saurer Lösung am gröbsten, in alkalischer am höchsten dispers wäre. Indessen darf nicht vergessen werden, daß die Trübung nicht nur vom Dispersitätsgrad, sondern u. a. auch von der Brechungsdifferenz abhängt, und daß z. B. ein hoch disperses solvatisiertes Emulsoid trüber sein kann als ein weniger disperses, wenn nämlich das grobe System stärker solvatisiert ist und damit eine kleinere optische Differenz zum Dispersionsmittel aufweist. Solche Verhältnisse liegen nun vermutlich auch hier vor. Alkalialbumin ist (unter den Versuchsbedingungen Dhérés) zweifellos stärker hydratisiert als Säureeiweiß, und daher, trotz geringerem Brechungsunterschiedes zum Dispersionsmittel, wahrscheinlich gröber dispers als neutrales und saures Ovalbumin. Es scheint demnach, als wenn sich die ultraviolette Auslöschung mit abnehmendem Dispersitätsgrade nach den größeren Wellenlängen ausbreitet[1])

Mit allem Vorbehalt sei darauf hingewiesen, daß letztere Beziehung für die Mitwirkung von Chromolyse auch bei der Lichtschwächung im Ultraviolett und damit für die Möglichkeit von ultravioletter Opaleszenz spricht Alle weiteren Schlüsse hängen indessen ab von dem experimentellen Studium zunächst einmal des ultravioletten Tyndallkegels

Als ein weiteres interessantes Beispiel von Auslöschung im Ultraviolett sei das Verhalten von fester Gelatine erwähnt Nach den klassischen Untersuchungen von V. Schumann[2]) löscht feste Gelatine das Ultraviolett in ganz abnorm starker Weise aus, im Gegensatz zu flüssigen Gelatinesolen. die nach Ch. Soret[3]), Ch. Dhéré usw. (siehe oben) wenigstens in kleinern Konzentrationen kein übermäßig großes Auslösch-

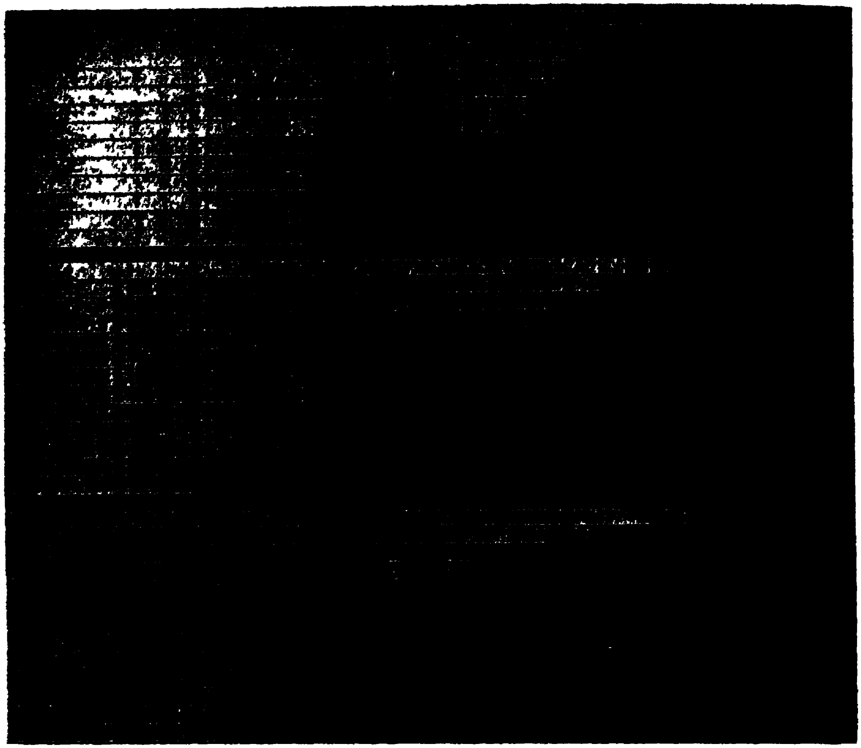
---

[1]) Eine entsprechende Parallelisierung der Albumosen (Hetero-, Proto-, Deuteroalbumosen, Peptone usw) ergibt nach den Versuchen von Ch. Dhéré kein eindeutiges Resultat.

[2]) V. Schumann, Ber. d. Wien. Ak. d. Wiss. 102, II, 415, 625, 994 (1893).

[3]) Ch. Soret, Arch. Scienc. nat. (III), 10, 429 (1883).

Fig. 103.



Auslöschung im Ultraviolett von Ovalbumin nach Ch Dhéré
(Von oben sauer, neutral, alkalisch.)

Fig. 104



Auslöschung im Ultraviolett von β-Gelatine nach Ch Dhéré.

Fig. 105. Auslöschung im Ultraviolett v. Serumalbumin nach Ch. Dhéré.
(Von oben: sauer, neutral, alkalisch.)

Fig. 106. Auslöschung im Ultraviolett v. Serumglobulin nach Ch. Dhéré.
(Oben neutral, unten alkalisch.)

Fig. 105.

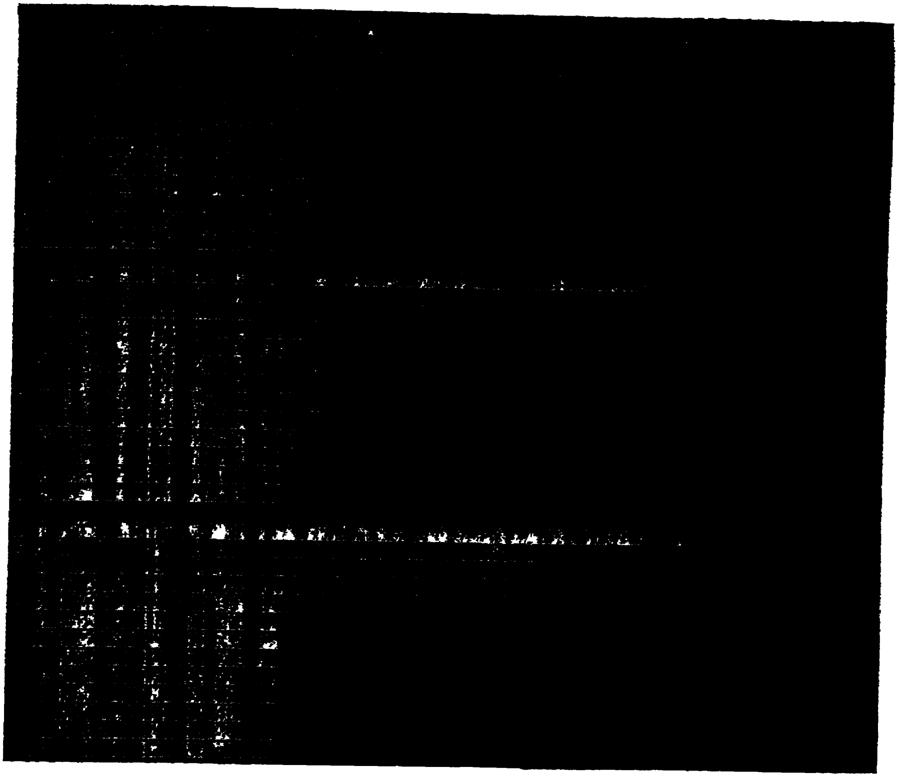


Fig 106.



vermögen im Ultraviolett haben. Nach V. Schumann genügt indessen eine 130 μ dicke Gelatinehaut, um das Ultraviolett praktisch völlig, d. h. vom Beginn des sichtbaren Spektrums an, auszulöschen. Schon eine Gelatinehaut von 40 μμ, d. h. von kolloider Dicke, löscht namentlich das äußerste Ultraviolett „in ganz ungeahntem Maße". Eine Gelatinefolie von nur ein Zehntel der Dicke des Überzugs einer gewöhnlichen Trockenplatte hält bereits alle Strahlen zurück, die kleiner sind als 2265 μ (die kleinsten von Schumann nachgewiesenen Strahlen haben ca. 100 μμ Wellenlänge). Einer 130 μ dicken lufttrockenen Gelatinehaut würde also in bezug auf ultraviolette Lichtschwächung eine Schicht von 2.3 mm Dicke der 5 %igen Gelatinelösung nach Dhéré entsprechen. Während aber die Gelatinefolie nach V. Schumann das ganze Ultraviolett auslöscht, läßt nach Ch. Dhéré (l. c. S. 63) eine flüssige Schicht von 2.0 bis 2.4 mm praktisch noch fast alle Strahlen bis zur Wellenlänge 245.5 hindurch; erst gerade bei dieser Schichtdicke (2.4 mm) beginnt ein scharfes „Absorptionsband" innerhalb der Wellenlängen 270.4—262.8. Es geht aus diesem Vergleich deutlich hervor, daß nicht nur die Menge der Gelatine resp. das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke, sondern auch ihr kolloider Zustand (Sol oder Gel)[1]) für die Lichtschwächung im Ultraviolett in Rücksicht gezogen werden muß. Wie ersichtlich, würde hier ein Studium der eventuellen Variationen des Verhaltens im Ultraviolett mit Zustandsänderungen emulsoider Kolloide (z. B. mit der Gelatinierung) von großem Interesse sein.

Ebenfalls wäre eine Untersuchung kolloider Kieselsäure in verschiedenen Zuständen interessant im Hinblick auf die bekannte Durchlässigkeit des Quarzes für diese Wellenlängen[2]).

---

[1]) Der obige Vergleich gilt nur in erster Annäherung, da Ch. Dhéré, gerade um die Gelatinierung zu verhindern, seine Gelatine durch Erhitzen wenigstens teilweise in β-Gelatine umgewandelt hat.

[2]) Erwähnt sei noch, daß ganz allgemein organische Kolloide aller Art, wie sie z. B. in den Abwässern auftreten, nach den Untersuchungen von Courmont und Nogier (Compt. rend. 149, 364, 1909) sehr wenig durchlässig für Ultraviolett sind und auf diese Weise die Sterilisation der Abwässer mittels ultraviolettem Licht erheblich erschweren. Gleiches gilt übrigens für ganze Organismen resp. Gewebe (siehe z. B. E. Hertel, Verworns Arch. f. allg. Physiologie, 1912).

4. Quantitative Messung von Opaleszenzfarben.

Die Opaleszenzfarben nicht „metallisch“ absorbierender Dispersoide sind mehrfach näher untersucht worden, z. B. von E. Brucke[1]), J. Tyndall[2]), N. Mänz[3]), W. de W. Abney und E. R. Festing[4]), E. L. Nichols[5]), K. Angström[6]), A. Lampa[7]), A. Hurion[8]), W. Spring[9]), Compan[10]), E. Müller[11]) u. a. Bedauerlicherweise ist nur von einem einzigen Autor (E. L. Nichols) gleichzeitig die Farbe des Seitenlichtes bestimmt und damit eine Unterscheidung zwischen Absorptions- und Heterogenitätsfarben (entsprechend den Ausführungen von S. 379) ermoglicht worden.

Am häufigsten untersucht wurde die Durchsichtsfarbe der nach dem Vorgang von E. Brücke (siehe oben) dargestellten Mastixsuspensoide. Folgende Tab. 55 enthält eine besonders vollstandige Versuchsreihe von N. Manz; die von A. Lampa, E. Muller usw. erhaltenen Werte geben ein völlig ubereinstimmendes Bild (siehe auch folgenden Abschnitt). Eine Veranschaulichung der Mänzschen „Durchlaßkurven“, welche die Bruchteile des fur jede Wellenlänge hindurchgelassenen Lichtes angeben (Intensitat des einfallenden Lichtes = 1), bietet Fig. 107 auf S. 404.

Man sieht wie das System stark durchlassig ist für Rot und Gelb, dagegen sehr wenig für Blau und Violett. Mit steigender Konzentration tritt die Durchlässigkeit fur Rot verhältnismaßig stärker zutage, konzentrierte Mastixdispersoide (oder solche in großen Schichten) werden also vorwiegend rot aussehen, wahrend bei verdunnten die Durchlaßfarbe mehr gelb-

---

1) E. Brucke, Poggendorfs Ann. d Physik 58, 363 (1853)

2) J. Tyndall, Philos Mag (4) 37, 388 (1869)

3) N. Manz, Spektro-photometr Unters an truben Medien Inaug.-Diss Marburg 1885.

4) W. de W. Abney u E R Festing, Proc Roy. Soc Lond 40, 378 (1886)

5) E L. Nichols, Trans Kausas Acad Sci 10 (1886) (dem Verf nicht zuganglich gewesen)

6) K Angstrom, Ann d Physik 36, 715 (1889)

7) A. Lampa, Ber. d Wien Ak. 100, II A, 730 (1891).

8) A. Hurion, Compt. rend. 112 1431 (1891).

9) W. Spring, Rec Trav. Chim. Pays-Bas 18, 1 (1899).

10) Compan, Compt. rend. 128, 1226 (1899).

11) E. Müller, Ann. d. Physik 24, 1 (1907).

lich sein wird. Dieser Einfluß der Konzentration resp. Schichtdicke auf die Färbung trüber Medien war bereits Goethe[1]) bekannt.

Fur die selektive Lichtschwächung in Mastixsuspensoiden liegt weiterhin eine interessante Arbeit von W. de Abney

Tab. 55.
Lichtdurchlässigkeit von Mastixsuspensoiden
(nach N. Mànz).

Skalenteile des Photometers	λ	I Conz. 1	II .55	III .32	IV .23
15	.73 μ	0.648	0.298	0.110	0.028
20	.72	.575	.254	.087	.022
25	—	.554	.195	—	—
30	.68	.466	.155	.063	.019
35	—	—	—	.057	.015
40	.66	.372	.118	.055	.009
50	.63	.341	.100	.040	.007
60	.61	.323	.076	.028	.004
70	.59	.272	.073	.023	.003
80	.57	.256	.050	.015	.002
90	.56	.201	.043	.014	.001
100	55	.190	.039	.008	.001
110	.53	.160	.025	.005	
120	.52	.135	.021	.005	
130	.51	.121	.018		
140	.50	.114	.011		
150	.49	.112	.006		
160	.48	.105			
170	.47	.095			
180	.46	.054			
190	—	.040			
200	.45	.035			
210	—	.025			
220*)	—	.025[2])			

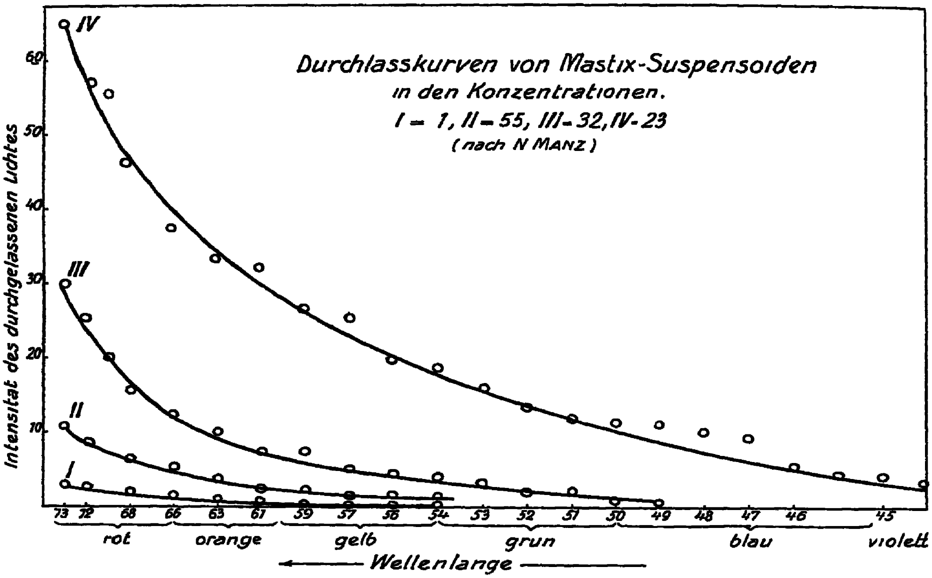
[1]) Goethe, Zur Farbenlehre, Abschn. 150 ff.
[2]) Druckfehler bei N. Mànz.

Tab. 56.
Bolometrische Lichtdurchlässigkeit von Mastixsuspensoiden
(nach W. de Abney und E. R. Festing).

λ	A Mastix-sol	B Dispersionsmittel (rein)	$\frac{B}{A}$ beob.	$\frac{B}{A}$ berechn.	λ	A′ Mastix-sol	B′ Dispersionsmittel (rein)	$\frac{B'}{A'}$ beob.	$\frac{B'}{A'}$ berechn.
.524 μ	3.25	14	4.31	4 20	.591 μ	2	35	17.5	17.75
558	6 5	20 5	3.15	3 15	636	5	46.5	9.30	9.18
609	12	29.5	2.47	2.42	663	12.5	66	5,28	5.25
652	20	38	1.90	1.91	774	27.5	89	3.24	3.35
684	27	48	1.77	1.77	877	46	108	2.35	2.35
720	38.5	63	1 63	1.63	960	47.5	99	2.03	2.02
762	45	68	1.51	1.50	1040	55	101.5	1.89	1.83
813	54.5	77	1.51	1.41	1130	53	89	1.68	1.68
877	64	85	1.33	1.33	1230	28	48	1.60	1.62
960	58	73	1.26	1.26	1320	13	20	1.54	1.56
1070	72	85	1.19	1.21					
1170	39.5	45	1 14	1.12					

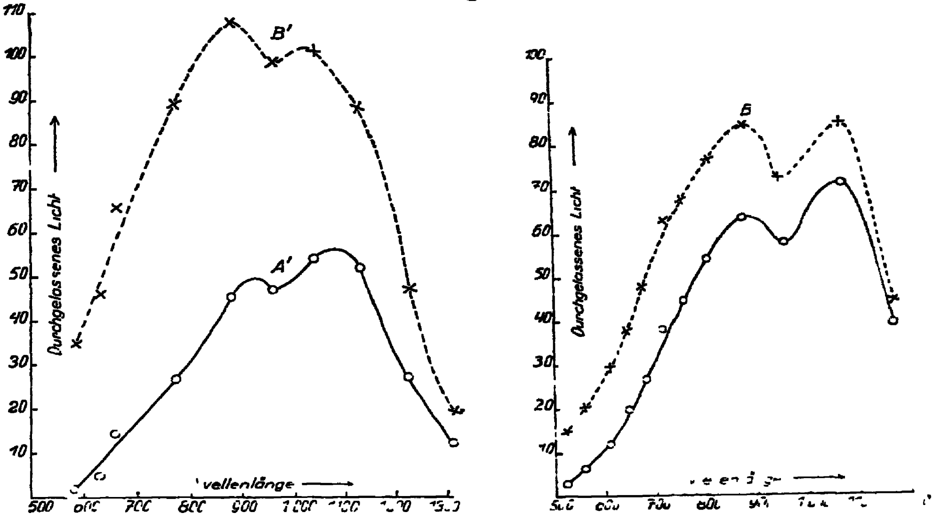
und E. R. Festing (l. c.) vor, in der auf bolometrischem Wege mittels eines Thermoelementes die Intensität einzelner hindurchgehender Wellenlängen bestimmt wurde. Die Untersuchung ist besonders interessant, weil sie sich weit in das ultrarote Gebiet hinein erstreckt. Tab. 56 und Fig. 108 A u. B geben die Resultate zweier Versuchsreihen, bei denen neben dem Dispersoid auch das reine Dispersionsmittel (Wasser+Alkohol) untersucht wurden. Je höher der Ausschlag des Thermoelementes, um so größer ist die Intensität der durchgelassenen Strahlung. Man findet wieder im sichtbaren Gebiet eine mit der Wellenlänge zunehmende Durchlässigkeit für Gelb und Rot (ganz analog den photometrischen Messungen), und sodann eine selektiv variierende Durchlässigkeit im ultravioletten Licht bis etwa zu den Wellenlängen 1300—1400, hier beginnen wieder Dispersoid wie Dispersionsmittel undurchlässig zu werden. A′ ist das konzentriertere Mastixsuspensoid, B′ das alkoholreichere Dispersionsmittel. Man sieht besonders in Fig. 108 B, also beim konzentrierteren System, die stärkere Lichtschwächung des Suspensoids gegenüber dem Dispersionsmittel allein. (Über die Bedeutung der letzten Spalten siehe den folgenden Abschnitt.)

Fig. 107.



In Fig. 109 bis 113 sind nun die Durchlaßkurven einer ganzen Anzahl weiterer opaleszierender Dispersoide nach den Messungen von N. Mänz wiedergegeben[1]). Völlig dem Mastix analoge und damit für trübe Medien charakteristische Kurven geben die Suspensoide von Schellack, Myrrhenharz, Bleikarbonat, Bariumsulfat, Kalziumoxalat, denen sich auch das in verdünnter Lösung annähernd suspensoide Seifenhydrosol anschließt. Bemerkenswert erscheint beim Kalziumoxalatsol die geringe Krüm-

A Fig. 108. B



mung resp. der fast geradlinige Verlauf der Kurven. Ganz sonderbare resp. bemerkenswerte Kurven zeigt Milch, insofern als aus der Konstanz der Lichtschwachung im ganzen Spektrum hervorgeht, daß Milch gar keine Heterogenitätsfarbung besitzt. Dies scheint der täglichen Erfahrung der „blauen“ Milch auf dunklem Hintergrunde zu widersprechen. Zu bemerken ist indessen, daß es sich hier um sehr große Verdunnungen handelt (2—6 Tropfen auf 25 ccm). Moglicherweise sind aber für das Auftreten von ausgesprochenen Opaleszenzfarben doch wesentlich großere Konzentrationen notwendig als die hier verwandten[2]).

[1]) Das Zahlenmaterial muß in der Originalabhandlung eingesehen werden.

[2]) Schon N. Mänz weist darauf hin, daß die „Farblosigkeit“ sehr verdünnter Milch dieses System zu einem idealen Schirm fur Intensitätsvariationen des gemischten Lichtes macht.

Schließlich zeigt die Fig. 114 noch die Durchlaßkurven einer Anzahl fester Dispersoide: Hausenblase, Wachs und Glyzerinseife. Hier handelt es sich nun um Systeme,

Fig. 109.

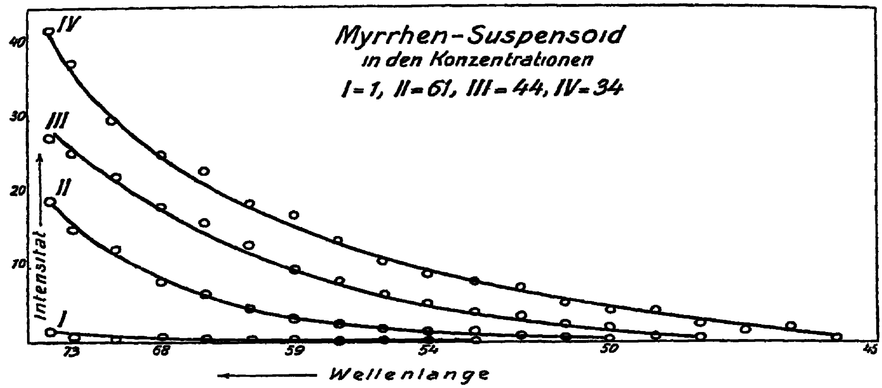


Fig. 110.

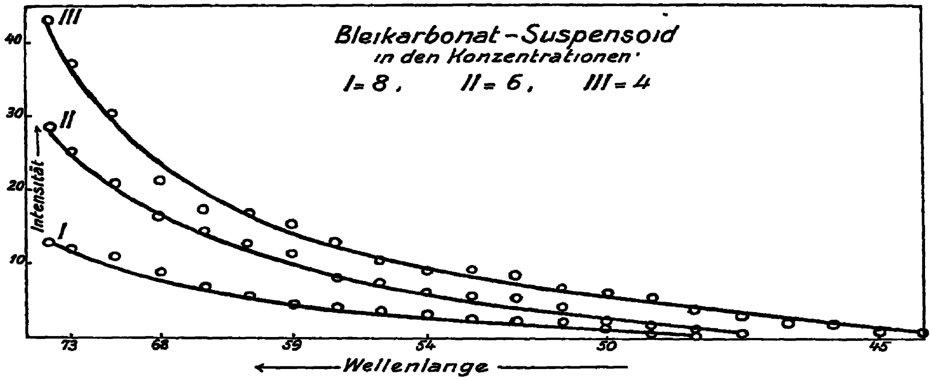
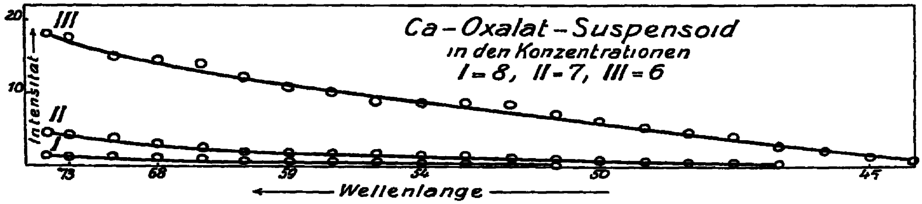


Fig. 111.



die deutlich neben Opaleszenzfarben konsumptive Absorptionsfarben zeigen. Das Vorhandensein der Opaleszenz geht aus dem allgemeinen Abfall der Kurven, insbesondere für Grün,

Blau und Violett, hervor. Wachs und Glyzerinseife haben ein ausgesprochenes Maximum für Orange-Gelb, während Hausenblase außer diesem Maximum noch ein zweites im Grün hat. Sodann aber zeigen alle drei Systeme eine ganz ausgesprochene Lichtschwächung im äußeren Rot, ein Verhalten, für das bei den hier geschilderten flüssigen Dispersoiden kein Analogon zu finden ist. Es geht hieraus hervor, daß die Farben letzterer Systeme sicher nicht reine Opaleszenzfarben sind, wohl aber

Fig. 112.

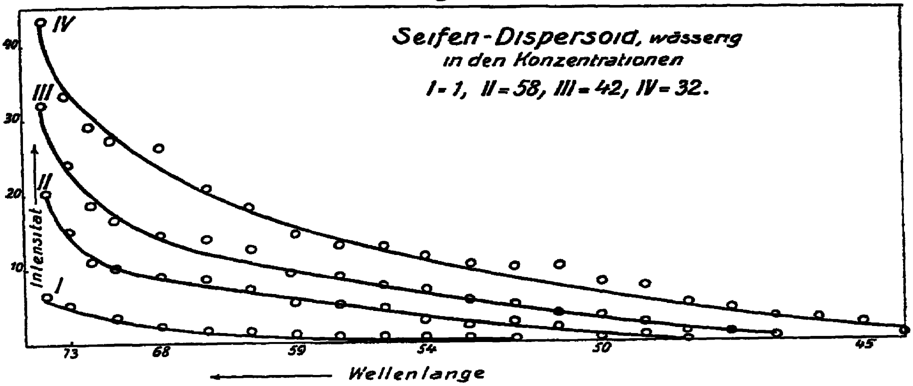
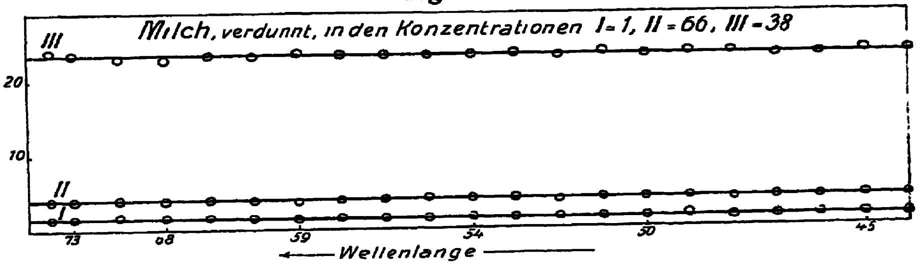


Fig. 113.

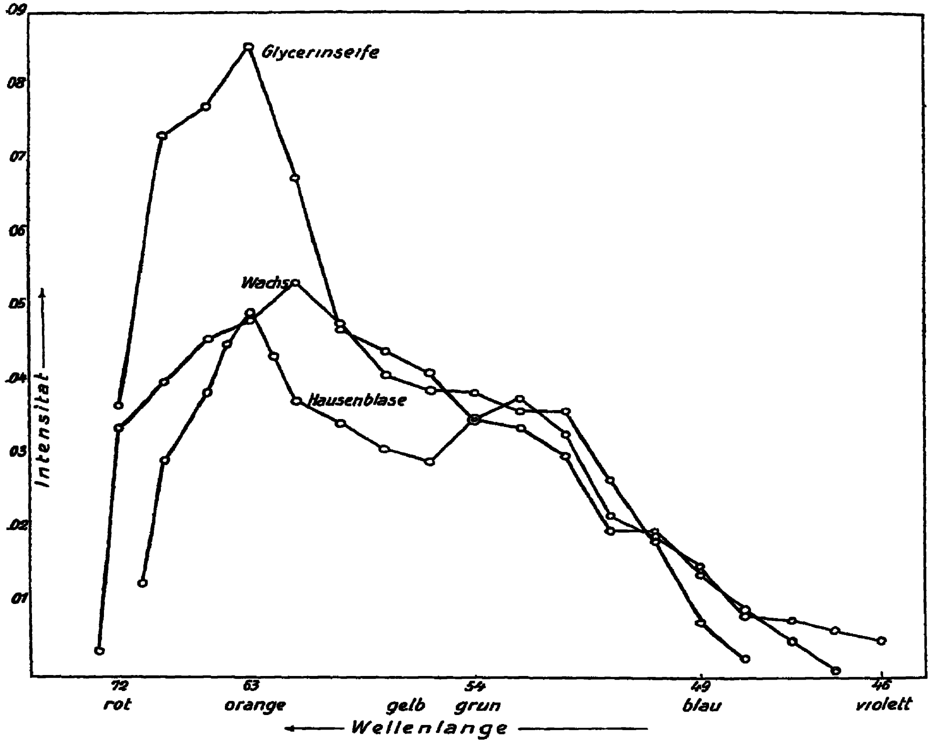


anscheinend Gemische darstellen sowohl von Heterogenitäts- als auch von Absorptionsfarben.

Es erscheint zweifellos, daß unter den genannten zahlreichen untersuchten Systemen mit Opaleszenzfarben auch solche kolloiden Dispersitatsgrades vorhanden waren, z. B. unter den Mastixsuspensoiden. Ein systematisches Studium der Variationen dieser Farben mit spezieller Berücksichtigung des Dispersitätsgrades steht indessen noch aus. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß eine nähere Untersuchung z. B. der wichtigen

Kieselsäuresole, der kolloiden (farblosen) Metallhydroxyde, der Eiweißsole z. B. des Kaseins usw. unter verschiedenen Bedingungen, Zusätzen usw. von großem Interesse wäre. Desgleichen fehlen systematische Untersuchungen über den Einfluß der Konzentration, der Temperatur und insbesondere des Dispersitätsgrades (siehe hierzu den folgenden Abschnitt).

Fig. 114.



5. Theorie der Opaleszenzfarben.

Sehen wir von den unbestimmteren, mehr qualitativen Vorstellungen eines Newton, Lionardo da Vinci, Goethe usw. über das Zustandekommen der Opaleszenzfarben ab, so finden wir die Theorie dieser Farben entwickelt in den Arbeiten von R. Clausius[1]), E Brücke[2]),

[1]) R. Clausius, Poggendorfs Ann. 72, 294 (1847); 76, 161, 188 (1849); 88, 543 (1853), Crelles Journ. f. Math. 34, 122 (1847); 36, 135 (1848).

[2]) E. Brücke, Ber. Wien. Ak. d. Wiss. 8, 195, 209 (1852); 9, 530 (1852); Poggendorfs Ann. 88, 363 (1853).

E. Lommel[1]) und Lord Rayleigh[2]). Zum größeren Teil sind diese Theorien bereits oben bei Besprechung der Theorie der Trubung erörtert worden (siehe S. 79ff.), so daß die folgenden Bemerkungen genügen mögen.

Von R. Clausius wurden die Farben trüber Medien (insbesondere das Goethesche Blau) zurückgeführt auf Interferenz. Mit spezieller Bezugnahme auf das Blau des Himmels nahm dieser Forscher die Existenz durchsichtiger Teilchen z. B. Wasserbläschen an, in denen durch zweimalige Reflexion an der Innen- und Außenseite der Teilchen ganz analog wie bei den Newtonschen Farben dünner Blättchen eine Phasenverschiebung des Lichtes eintritt. Dabei wird die Größe der Teilchen resp. die Dicke der Bläschenwände als außerordentlich klein, d. h. als minimal angenommen, um das sog. Blau erster Ordnung der Newtonschen Farbenringe zu ergeben. Es wurde hieraus folgen, daß die Opaleszenzfarben nach R. Clausius Interferenzfarben sind, unter der speziellen Annahme, daß die reflektierenden, durchsichtig angenommenen Teilchen minimale Durchmesser haben und außerdem annahernd gleich groß sind. Werden die Teilchen größer und gleichzeitig verschieden (anisopsegmatisch), so entstehen durch Mischung der verschiedenen Interferenzfarben die grauen und weißlichen Farben groberer Dispersoide z. B. der Wolken. Fur die Abhängigkeit der Wellenlange des durchgelassenen Lichtes entwickelt R. Clausius eine Formel, welche die Intensitat des durchgelassenen Lichtes folgendermaßen mit Schichtdicke und Wellenlange verknüpft:

$$J = J_0 \; e^{-\frac{k}{\lambda^4}}.$$

Hierbei ist J die Intensität des durchgelassenen Lichtes, J_0 diejenige des hineingesandten, λ seine Wellenlange, k eine Konstante und e die Basis des naturlichen Logarithmus.

Es sei gleich hier betont, daß die Claususssche Theorie der Opaleszenzfarben sich sowohl theoretisch wie experimentell nur als beschrankt gultig erwiesen hat. Zunachst gelten fur sie alle die Einwande, die oben (S. 364) für das Zustandekommen

---

[1]) E. Lommel, Grunerts Arch. 36 (1861). Poggend. Ann 131 (1867).

[2]) Lord Rayleigh (Strutt), Philos. Mag [4] 41, 1076, 244, 447 (1871); (5) 12, 86 (1881); 47, 375 (1899).

reiner Dispersoidfärbungen überhaupt durch Interferenz erhoben worden sind. Ferner wird in ihr, worauf E. Brücke speziell hinweist, dem wichtigen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Opaleszenz nicht Rechnung getragen. Insbesondere aber sollte man auf Grund der Clausiusschen Theorie eine starke Abhängigkeit der Opaleszenz vom Brechungsverhältnis der Phasen erwarten, was nach S. 391 zweifellos nicht der Fall ist. Ferner wären an ein und demselben System nicht nur die Farben Blau-Gelb, sondern je nach dem Dispersitätsgrade auch andere Farbenpaare zu erwarten, da eine Homogenität der Teilchengroße nicht nur bei den höchstdispersen Teilchen erwartet werden kann. Die vorliegende kurze Schilderung der Clausiusschen Theorie erfolgt daher wesentlich nur darum, weil diese Theorie eine große Rolle gespielt hat, und weil sie in speziellen Fällen von Dispersoiden, bei denen die Bedingungen für Interferenzfarben günstiger liegen, in modifizierter Form zukünftig vielleicht wieder eine Rolle spielen kann (siehe S. 365, 440 usw.).

Eine andere einfachere und weniger in sich widerspruchsvolle Theorie der Opaleszenzfarben gab E. Brucke (l. c.) in einer durch begriffliche Klarheit besonders ausgezeichneten Arbeit. Bereits oben (S. 12 usw.) wurde erwähnt, daß bei jeder Brechung und Spiegelung eine Chromolyse eintreten muß, da bekanntlich die kurzwelligen violetten und blauen Strahlen stärker brechbar und infolgedessen gleichzeitig auch starker reflektierbar sind. „Bei jeder Reflexion also von gemischtem Licht," — — tritt eine chromatische Zerlegung in der Weise ein, daß der gebrochene Strahl relativ mehr Licht von langer, der zurückgeworfene mehr Licht von kurzer Schwingungsdauer enthält als der einfallende. Bei einer einmaligen Reflektion ist dieser Unterschied so gering, daß er in der Regel gar nicht beachtet wird; er entgeht indessen dem Auge des Malers nicht, der sehr wohl weiß, daß er seine Spiegelungen immer in einem etwas blaueren Tone halten muß als die Objekte, von denen das gespiegelte Licht ausgeht. Denken wir uns aber, daß der ersten Reflektion eine zweite, dritte, vierte usw. folge, so wird die Intensität des zurückgeworfenen Strahles immer mehr abnehmen, aber auch seine Farbe sich immer mehr von der des ursprünglichen entfernen, indem die Strahlen von kurzer Schwingungsdauer (violett und blau)

in ihm immer mehr das Übergewicht erlangen" (E. Brücke, l. c. S. 365 ff.).

Mathematisch läßt sich diese Folgerung mit Hilfe der Fresnelschen Formeln über den Zusammenhang zwischen Brechung und Spiegelung folgendermaßen darstellen: Ist A_i die Amplitude des einfallenden Lichtes, A_r diejenige des reflektierten, i der Einfallswinkel und ϱ der Brechungswinkel, so gilt die Gleichung:

$$A_r^2 = \frac{1}{2} A_i^2 \left[\frac{\sin^2(i-\varrho)}{\sin^2(i+\varrho)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-\varrho)}{\operatorname{tg}^2(i+\varrho)}\right]$$

Setzt man die Intensität des einfallenden Lichtes gleich $= 1$, so ergibt sich für diejenige des reflektierten Lichtes $= J_r$

$$J_r = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(i-\varrho)}{\sin^2(i+\varrho)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-\varrho)}{\operatorname{tg}^2(i+\varrho)}\right] \tag{1}$$

Bei senkrechtem Einfall des Lichtes geht diese Formel über in die einfache

$$J_r = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{2}$$

in der J_r die Intensität des reflektierten Lichtes (die Intensität des auffallenden gleich 1 gesetzt) und n der Brechungsexponent $\left(= \frac{\sin i}{\sin \varrho}\right)$ ist.

Der Wert der rechten Seite von Gleichung (1) wird nun offenbar um so größer, je größer die Differenz $(i-\varrho)$ und je kleiner die Summe $(i+\varrho)$ ist, d. h. allgemein: je kleiner ϱ wird. Nun ist bekanntlich der Brechungswinkel ϱ um so kleiner, je größer das Brechungsvermögen des betreffenden Lichtes ist; dementsprechend wächst auch die Differenz $(i-\varrho)$ mit steigender Brechbarkeit der Strahlen. Andrerseits steigt aber auch der Wert der beiden Brüche, je kleiner ihr Nenner wird; d. h. bei größerem Brechungsvermögen und entsprechend kleinerem Brechungswinkel wird auch die Summe $(i+\varrho)$ kleiner, und damit der Wert der beiden Brüche größer. Ebenso wird in Gleichung (2) J_r natürlich um so größer, je größer i resp. je kleiner ϱ, je größer also $n = \frac{\sin i}{\sin \varrho}$ wird. Es ergibt sich also, daß unter allen Umständen die stärker brechbaren (violetten und blauen) Strahlen auch stärker reflektiert werden müssen, so lange nicht

totale Reflektion für alle Strahlensorten eintritt. Um ein Zahlenbeispiel zu geben, werden bei einmaliger senkrechter Reflektion auf Wasser die violetten Strahlen des reflektierten Lichts um ca. 5% verstärkt gegenüber den roten Strahlen[1]).

Die Brückesche Theorie der Opaleszenzfarben faßt die letzteren also auf als Reflektionsfarben, wie sie sich infolge der stärkeren Reflektierbarkeit der violetten und blauen Strahlen als das Resultat einer Reflektionschromolyse ergeben. Die Theorie hat offenbar den großen Vorzug, daß sie für Systeme beliebigen Dispersitatsgrades gilt, so lange in diesen Systemen normale Brechungs- und Spiegelungsvorgänge eintreten können. Dabei nimmt die Intensität der chromolytischen Farbung naturgemäß zu mit steigendem Dispersitätsgrad. E. Brücke hebt diesen Punkt selbst mit Nachdruck hervor und gibt einige Beispiele für diesen Zusammenhang. So war die Opaleszenzfärbung sehr gering bei Suspensoiden von oxalsaurem Kalk, schon stärker bei Bariumsulfatsystemen, besonders schön aber bei mit Ammoniak versetzten Aluminiumsalzlösungen. Die mikroskopische Analyse ergab, daß der oxalsaure Kalk die Form eines grobkörnigen kristallinischen Niederschlages hatte, während das Bariumsulfat viel feinkorniger und das Aluminiumhydroxyd teilweise auch bei den stärksten Vergroßerungen undifferenzierbar war.

Auf der anderen Seite wäre indessen nach der Brückeschen Theorie ein viel großerer Einfluß der speziellen Werte des Brechungskoeffizienten von disperser Phase und Dispersionsmittel auf die Opaleszenzfarben zu erwarten als die Erfahrung zeigt, gemaß der weitgehend unabhangig von dem Brechungsverhältnis alle moglichen Dispersoide Opaleszenzfarben zeigen, falls ihr Dispersitätsgrad nur hoch genug ist. Obgleich nähere Untersuchungen über diesen Punkt bisher noch nicht vorliegen, scheint doch der numerische Wert des Brechungsverhaltnisses nur eine relativ sekundare Rolle bei der Entstehung der Opaleszenzfarben zu spielen. Sodann aber muß die Brückesche Theorie beschränkt werden auf Dispersoide, deren Teilchengröße mehr als Lichtwellenlange beträgt. Denn nur in diesem Falle konnen normale Brechungs- und

[1]) Siehe B. Walter, Die Oberflachenfarben usw Braunschweig 1895, S 7, 13 usw.

Spiegelungsprozesse eintreten, und nur in diesem Falle können die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen der verschiedenen Brechbarkeit einzelner Lichtarten und den optischen Konstanten des Systems in der oben gegebenen Form angewendet werden. Bei Teilchengrößen unter Lichtwellenlänge — also speziell bei kolloiden Systemen — ist die Übertragung der Brückeschen Theorie der Opaleszenzfarben nicht mehr in der gegebenen einfachen Form zulässig. Die Reflektionstheorie der Opaleszenzfarben bezieht sich also nur auf gröbere z. B. mikroskopisch differenzierbare Dispersoide; es besteht kein Zweifel, daß sie hier eine wichtige Rolle spielen kann, und zweckentsprechende Untersuchungen an solchen Systemen mit variierenden Brechungsverhältnissen wären von großem Interesse[1]).

Die Theorie der Opaleszenzfarben hochdisperser, also speziell kolloider, ja sogar molekulardisperser Systeme verdanken wir schließlich E. Lommel und Lord Rayleigh (l. c.).

---

[1]) Wie außerordentlich mannigfaltig und wichtig die Brechungs- und Spiegelungserscheinungen fur die Farben mikroskopischer Dispersoide sein können, geht aus den schonen Untersuchungen von B. Walter uber die Theorie der sog. Oberflachen- oder Schillerfarben hervor (Die Oberflachen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895) Es wird hier u a gezeigt, daß der prozentuale Betrag der Reflektionschromolyse um so großer ist, je starker einerseits die Dispersion (die Verschiedenheit der Brechungskoeffizienten pro Wellenlange) und je kleiner andrerseits der absolute Wert dieser Brechungskoeffizienten, je großer also ϱ ist. Für Cassiaol liegen diese Verhaltnisse z B so gunstig, daß bei nur einmaliger (senkrechter) Reflexion von gemischtem Licht das Violett gegenuber dem Rot schon um 16 Prozent verstarkt wird Nach dreimaliger Reflexion betragt diese Verstarkung schon ca. 66 Prozent, so daß z B das Spiegelbild der Sonne auf einer Cassiaol-Oberflache als „schon himmelblaue Scheibe" erscheint. Handelt es sich um großere spiegelnde Flachen oder aber um in solchen angeordnete Teilchen (z B um die Schuppen der Schmetterlingsflugel), so variiert nicht nur die Intensitat, sondern auch die Qualitat des reflektierten Lichtes mit dem Einfallswinkel (Schillerfarben). Derartige Variationen mit dem Einfallswinkel konnten bei normalen dreidimensionalen Dispersoiden ebenfalls zu Schillerfarben fuhren, falls es sich um anisotrope oder anisodimensionale, z. B. kristallinische Teilchen handelt. Bei Vorhandensein von Brownscher Bewegung könnte auf diese Weise auch ein bestandiger Farbenwechsel auftreten (siehe hierzu S. 374). Von Wichtigkeit ist, daß auf diese Weise die lebhaftesten Farberscheinungen bei im sichtbaren Spektrum völlig farblosen Systemen entstehen können. Über die Rolle von

Als wesentliches farbbildendes Moment tritt hier die besondere Art der Beugung auf, wie sie an Teilchen stattfindet, deren Dimensionen unterhalb der Lichtwellenlängen liegen. Die Grundzüge dieser Theorie und ebenso die wichtigsten rechnerischen Ergebnisse sind bereits oben (S. 81 ff.) gegeben worden. Hier sei nur nochmals hervorgehoben, daß die „Störung", welche die Lichtwellen erleiden und welche zur seitlichen Ablenkung derselben führt, offenbar um so größer sein wird, je kurzer die Lichtwellen (bei gegebener Teilchengröße) sind. Die kurzwelligen Strahlen (Violett und Blau) werden m. a. W. stärker seitlich abgelenkt werden; das Dispersoid wird vorwiegend Gelb und Rot durchlassen, violett und blau reflektieren. Dies ist schon von Babinet hervorgehoben worden, welcher sagt, „daß die Strahlen kurzer Wellenlänge durch Hindernisse, namlich feine Körperchen, gleichviel aus welcher Materie sie bestehen, eher vernichtet werden als die längeren Wellen" (zit. nach E. Lommel, l. c.)[1].

Brechung und Spiegelung bei stark absorbierenden Systemen (Metallen, Farbstoffen) siehe weiter unten § 23. — Man könnte vielleicht erwarten, auf Grund dieser speziellen optischen Eigenschaften z. B. wasserige Emulsionen von Cassiaol mit ausgesprochenen Farben zu erhalten. Tatsächlich unterscheiden sich derartige Systeme, wie sich der Verfasser überzeugt hat, keineswegs in dieser Hinsicht von gewöhnlichen Emulsionen z. B. von Kohlenwasserstoffen. Cassia-, Wintergrünol usw. geben beim Schutteln resp aus alkoholischer Lösung mit Wasser ebenfalls nur weiße und graue Tone, bei hoherem Dispersitatsgrad Opaleszenzfarben. Indessen darf nicht vergessen werden einerseits, daß die oben geschilderten Effekte zunachst nur an der Grenzfläche Öl — Luft zur Beobachtung gelangen, vor allem aber, daß die Reflexionsfarben stark vom Winkel des einfallenden und reflektierten Lichtes abhangig sind. Sind aber wie in einer Emulsion die reflektierenden Flachen Kugelflächen, so ergibt sich ohne weiteres, daß das reflektierte Licht ein Gemisch verschiedenfarbigen Lichtes sein muß und eine selektive Reflexionsfarbe nicht zustande kommen kann.

[1]) Da außer von J. Kießling (l c.) die Lommelschen Arbeiten nirgends zitiert werden und anscheinend zugunsten der eingehenderen Rayleighschen Theorie völlig in Vergessenheit geraten sind, sei es gestattet, folgende Stelle wörtlich wiederzugeben, aus der die völlige begriffliche Übereinstimmung mit den Grundlagen der Rayleighschen Theorie hervorgeht. „Trifft also ein von einem unendlich fernen weißen Lichtpunkte herkommendes Bündel paralleler Strahlen senkrecht auf eine Gruppe sehr kleiner dunkler Schirmchen, so wird ein hinter

Quantitativ wird diese Beugungsfärbung dargestellt nach G. Stokes und Lord Rayleigh durch die Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{k}{\lambda^4}},$$

worin J wieder die Intensität des durchgelassenen, J_0 diejenige des einfallenden Lichtes, λ die Wellenlänge und k eine Konstante ist. Im Gegensatz zu der Clausiusschen Formel (s. o.) tritt hier die Wellenlänge statt in zweiter in der vierten Po-

---

der Gruppe befindliches Auge die direkten Strahlen zu einem weißen Bilde des Lichtpunktes vereinigen, welches ringsum von gebeugtem und, vielleicht nur unmerklich, rötlich gefärbtem Lichte umgeben erscheint. Die Wirkung der Schirmchengruppe ruft also neben der geschwächten direkten weißen Lichtwelle noch rötlich gefärbte, schief einfallende Lichtwellen ins Dasein. Treffen diese, bevor sie zum Auge gelangen, neuerdings auf eine ähnliche Schirmchengruppe, so werden alle, die direkten sowohl wie die gebeugten, von neuem die beugende Wirkung derselben erfahren. Die direkten Strahlen werden, indem sie die zweite Gruppe direkt passieren, zwar an Lichtstarke, nicht aber an Weiße verlieren; außerdem werden sie von neuem zur Entstehung gebeugten rötlichen Lichtes Anlaß geben. Die gebeugten Strahlen werden durch die zweite Gruppe nochmals gebeugt; von jedem gebeugten Strahlenbundel wird namentlich ein Teil in die Richtung der direkten Strahlen zuruckgebeugt; dasselbe hatte schon durch die erste Beugung an starker brechbaren Strahlen Einbuße erlitten, bei der zweiten Beugung werden in ihm nochmals die stärker brechbaren Strahlen mehr geschwacht als die weniger brechbaren, seine Tendenz zur rotlichen Farbung wird daher zunehmen Zu dem direkten, gegen vorhin schwacheren weißen Lichte wird sich also jetzt in dieselbe Richtung gebeugtes rotliches Licht gesellen, und so dessen Nuancen rötlich erscheinen lassen — Durch Hinzukommen von weiteren mit der ersten parallelen Schirmchengruppen wird so das ursprünglich weiße direkte Licht mehr und mehr geschwacht, während immer mehr, und durch die wiederholten Beugungen immer tiefer gerötetes Licht sich ihm beimischt. Die aufeinander folgenden Schirmgruppen wirken gleichsam wie Siebe, welche das durchgehende Licht immer vollständiger von den starker brechbaren Strahlen befreien — Der weiße Lichtpunkt wird also, durch eine genugende Anzahl solcher Schirmchengruppen betrachtet, nicht nur selbst rötlich gefarbt erscheinen, sondern auch noch von einer starker rot gefarbten Aureole gebeugten Lichtes umgeben sein.“ Mit besonderem Nachdruck weist E. Lommel weiter darauf hin, daß es prinzipiell gleichgultig für das Zustandekommen der Beugungsfarbungen ist, ob die Schirmchen undurchsichtig sind oder nicht, falls sie nur verschiedene Lichtmengen hindurchlassen als das reine Dispersionsmittel usw.

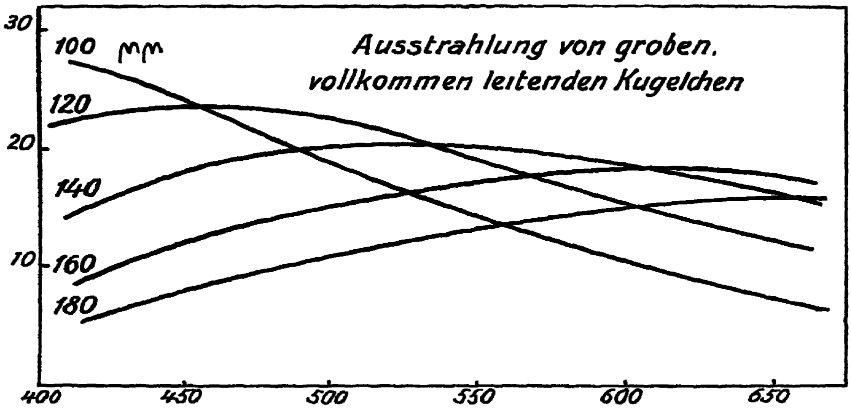
tenz auf. Für die Intensitat des zerstreuten Lichtes ergibt sich andrerseits die Formel

$$J_r = \frac{k_2}{\lambda^4}$$

d. h. die Intensität des zerstreuten Lichtes ist einfach umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge. (Uber den Einfluß von Dispersitätsgrad und Konzentration vergleiche die Formeln auf S. 83.)

Eine weitere Entwicklung der Rayleighschen Theorie unter besonderer Berucksichtigung der elektromagnetischen Lichttheorie ist sodann von G. Mie[1]) gegeben worden, aller-

Fig. 115.



dings in spezieller Hinsicht auf die Farben metallisch absorbierender Dispersoide (s. w. u.). Für optisch „vollkommen leitende" Teilchen ergibt die Theorie fur den besonders wichtigen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbe des seitlich ausgestrahlten Lichtes eine Verschiebung der Farbe nach den großeren Wellenlangen mit abnehmendem Dispersitatsgrade. Fig. 115 zeigt diesen Einfluß graphisch für Teilchen zwischen 100 und 180 μμ Durchmesser, als Abszissen erscheinen die Wellenlängen, als Ordinaten die Beträge des ausgestrahlten Lichtes. Gröber disperse Systeme müßten m. a. W. statt blau mehr grünlich bei auffallendem Lichte

[1]) G. Mie, Ann. d. Physik 25, 377 spez. 423ff.; die mathematischen Ableitungen müssen in der Abh. selbst eingesehen werden.

aussehen als hochdisperse, und mit weiter abnehmendem Dispersitatsgrade müßte z. B. die gelbe Durchsichtsfarbe allmählich rot, violett und schließlich blau werden. Es könnte theoretisch im extremen Falle also sogar eine Umkehrung der normalen Opaleszenzfarben eintreten, insofern als (relativ) grobdisperse Systeme bei der Durchsicht statt rotgelb blau, und im reflektierten Lichte statt blau gelbrot aussehen. Denn in der Tat ist das Verhältnis von reflektiertem und hindurchgelassenem Lichte offenbar gerade umgekehrt in den Strahlungskurven für die Teilchengröße 100 $\mu\mu$ und 180 $\mu\mu$. Experimentelle Bestätigungen dieses theoretischen Ergebnisses liegen für farblose Dispersoide noch nicht vor[1]; uber den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbe metallisch absorbierender Kolloide, der in der Tat der Mieschen Folgerung entspricht, vergleiche w. u. Kap. 8

6. *Experimentelle Prüfung der Opaleszenztheorien.* Von den quantitativen Resultaten, welche die im vorangehenden Abschnitt kurz geschilderten Theorien ergeben, ist bisher fast ausschließlich die Abhängigkeit der Intensität des durchgehenden Lichtes von der Wellenlange in opaleszierenden Dispersoiden gepruft worden.. Es sind insbesondere die beiden Formeln von R. Clausius und Lord Rayleigh

$$J = J_0 . e^{-\frac{k}{\lambda^2}} \quad \text{(R. Clausius)}$$

$$J = J_0 \, e^{-\frac{k}{\lambda^4}} \quad \text{(Lord Rayleigh)}$$

welche häufiger experimentell untersucht worden sind, wahrend z B. die einfachen Bruckeschen Formeln bisher noch nicht an dispersen Systemen gepruft wurden.

Die Gultigkeit obiger zwei Formeln bei flussigen Dispersoiden wurde quantitativ gepruft u a von W. Abney und E R Festing, A Lampa, A. Hurion, Compan u. a Am eingehendsten erscheinen die Messungen von A. Lampa Tab 57 und Fig 116 geben einige seiner Messungen und Berechnungen wieder.

---

[1]) Nach G. Mie (l. c.) lassen sich vielleicht die Farben des Dampfstrahles auf diese Weise erklaren.

Tab. 57.
Prüfung der Formeln von R. Clausius und Lord Rayleigh an Mastixsolen nach A. Lampa.

λ	Sol A 50 ccm $H_2O + 1$ ccm ca. 4% alkoh. Mastix; Schichtdicke: 10 mm J beob	J nach Rayleigh	J nach Clausius	Sol B 100 ccm $H_2O + 1.5$ ccm ca 4% alkoh Mastix; Schichtdicke: 30.1 mm J beob	J nach Rayleigh	J nach Clausius
0.486 μ	15	15.5	37.7	1.6	1.9	9.5
.535	28.5	28.2	44.7	4.5	4.5	14
.589	42.4	42.3	51.5	13.2	12.3	19.8
.656	56.6	57.1	58 5	25.5	25.6	27.1
.671	59.9	59.9	59 9	28.7	28.7	28.7

Es ergibt sich in uberzeugender Weise, daß die Rayleighsche Formel außerordentlich weitgehend die experimentellen Tatsachen darstellt, wahrend ein Vergleich mit der von Clausius erhebliche und systematische Abweichungen zeigt. In Fig. 116 stellen die ausgezogenen Linien die nach Rayleigh und Clausius berechneten Werte dar, wahrend die aus den Beobachtungen gewonnenen Zahlen als Kreise eingetragen wurden. Die gemessenen Werte liegen praktisch genau auf der Rayleighschen Kurve.

Weitere interessante Versuche an sehr verschiedenartigen Dispersoiden ruhren von A. Hurion (l. c.) und Compan (l. c) her. Beide Autoren fanden je nach der speziellen Beschaffenheit des Dispersoids verschieden gute Übereinstimmung mit den Formeln von Clausius und Rayleigh: zuweilen stimmte weder die eine noch die andere.

Es gehorchten dem Rayleighschen Gesetz: Silberchlorid in Wasser, „Zitronenessig" in Alkohol (frisch), Mastix in Wasser, Kupfersulfid in Wasser;

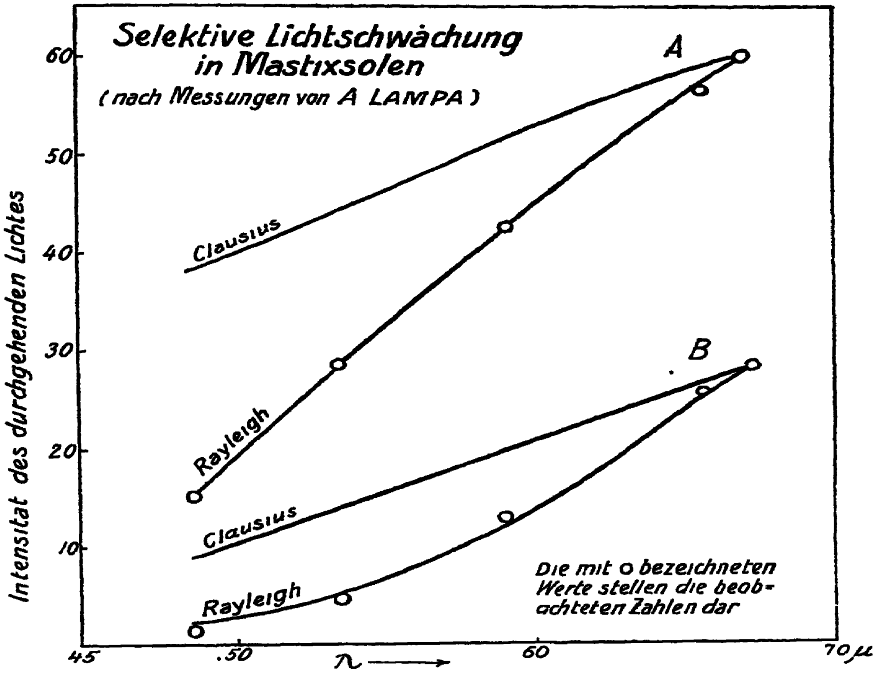
dem Clausiusschen Gesetz. Ruß (in Schichten auf Glasplatten)[1]), Tusche (wässrig), Magnesiumoxyd (auf Glasplatten), $BaSO_4$ (in Wasser) usw.;

[1]) Siehe hierzu auch Crova und Compan, Compt. rend. 126, 707 (1898); Bull. soc. chim. 1899, 305.

weder dem Rayleighschen noch dem Clausiusschen Gesetz gehorchten z. B. alkoholische Seifenlösung und „Anisalkohol“, für welche dagegen eine Beziehung galt von der Form $J = J_0 \cdot e^{-\frac{k}{\lambda^3}}$. Für die wichtigeren ersten beiden Fälle enthält Tab. 58 je ein Beispiel.

Ganz besonders interessant ist nun der Befund von A. Hurion und Compan, daß die Gültigkeit der Formeln abhängig

Fig. 116.



ist vom Alter der Dispersoide, m. a W. von ihrem Dispersitätsgrade, ihrem Solvatationszustande usw. Es zeigte sich mehrfach, daß die untersuchten Dispersoide frisch nach der Herstellung dem Rayleighschen Gesetze gehorchten, d. h der Beziehung $k' = \frac{k''}{\lambda^4}$, wobei k'' eine Versuchskonstante ist, nicht jedoch mehr nach langerem Stehen. Mit dem Alter der Systeme nahm vielmehr der Wert der Potenz von λ ständig ab und erreichte mehrfach den Wert von 2; es trat mit andern Worten Gültigkeit des Clausiusschen Gesetzes ein. So ge-

Tab. 58.

Prüfung der Formeln von Lord Rayleigh und R. Clausius an Silberchlorid (A. Hurion) und Ruß (Compan).

I. Silberchlorid in Wasser, A. Hurion.

Spektralbezirk (Fraunhofersche Linie)	$\frac{J}{J_0}$ beob	$\lambda^4 . \log \frac{J_0}{J} = k$	$\frac{J}{J_0}$ berechn.
C	0.675	317	0.678
D	.554	309	.551
E	0.413	295	0.413
D	.568	296	.568
F	0.262	327	0.255
D	.525	334	.532

II. Ruß auf Glasplatten, Compan.

Wellenlänge λ	k nach Clausius $\lambda^2 \log \frac{J_0}{J} = k$	k' nach Lord Rayleigh[1]) $\lambda^4 . \log \frac{J_0}{J} = k'$
0.667 μ	55.5	24.7
.607	54.0	20 0
.565	53.2	17.0
.533	52.0	14.8
.506	54.1	13.9
.486	55.5	13 1

horchte z. B. Anisalkohol („l'alcool salé anisé") nach der Herstellung einem Werte von ca. λ^3, nur vier Stunden spater dagegen schon dem Clausiusschen Gesetze, d. h λ^2. In andern Fällen ließ sich die Abnahme des Wellenlangenexponenten mit der Zeit darstellen durch eine Interpolationsformel von der Form

$$J = J_0 \cdot e^{-\left(\frac{a}{\lambda^4} + \tau\right)}$$

worin a nach einigen Stunden den Wert 241, τ den von 0.09 hatte, während nach einigen Tagen $a = 0.045$, $\tau = 10^{-4}$ geworden war. Tab. 59 gibt hierfür ein Beispiel an „Zitronenessenz".

[1]) In der Originalarbeit findet sich hier nur der Wert für $K = \frac{k''}{\lambda^4}$ angegeben; obige Zahlen wurden neu berechnet.

Tab. 59.

Veranderlichkeit der Opaleszenzfarben mit der Zeit an „Zitronenessenz" (nach A. Hurion).

I. Sofort nach Herstellung gemessen.

Spektralbezirk (Fraunhofersche Linien)	$\frac{J}{J_0}$ beob.	$\lambda^4 . \log \frac{J_0}{J} = k'$	$\frac{J}{J_0}$ berechn.
C	0.705	283	0.702
D	.578	287	.580
E	0.464	287	0.467
D	.618	252	.615
F	0.399	221	0.405
D	.662	216	.658

II. Nach einigen Stunden.

Spektralbezirk (Fraunhofersche Linien)	$\frac{J}{J_0}$ beob.	$\lambda^4 \log \frac{J_0}{J} = k'$	$\frac{J}{J_0}$ berechn.[1]
C	0.601	401	0 603
D	519	344	.514
E	385	319	395
F	306	287	301

Wie ersichtlich ist die Abnahme der k'-Werte, die übrigens schon gleich nach der Herstellung im kurzwelligen Spektralbezirk bereits angedeutet wird, nach einigen Stunden sehr erheblich.

Die Ursache dieser Veränderlichkeit liegt offenbar vor allem in der Verringerung des Dispersitatsgrades mit dem Altern der Losungen. Denn nur bei Teilchen unterhalb der Dimensionen der Lichtwellenlängen gilt die Rayleighsche Theorie der Beugungsfarbung, während umgekehrt die Theorie von Clausius das Auftreten normaler Brechungs- und Reflexionsvorgange, m a. W. Teilchen über Lichtwellenlängengrößen zur Voraussetzung hat. Es wäre sehr interessant, die

[1]) Berechnet nach $\frac{J}{J_0} = e^{-\left(\frac{a}{\lambda^4} + \tau\right)}$; $a = 241$, $\tau = 0.045$.

Variation des Wellenlängenexponenten mit dem Dispersitätsgrad an einer genauer definierten Serie von Dispersoiden zu studieren und damit das interessante Übergangsgebiet der Reflexions- und Beugungsfärbungen näher zu erleuchten.

Eine besonders interessante, auf thermo- resp. bolometrischem Wege erbrachte Prüfung des Rayleighschen Gesetzes findet sich in Tab. 56 (S. 403) wiedergegeben, welche die Resultate von W. Abney und E. R. Festing an Mastixsolen enthält. Die Spalten $\frac{B}{A}$ beob. und $\frac{B'}{A'}$ berechnet, letztere gemäß der Formel $J = J_0 \cdot e^{-\frac{k}{\lambda^4}}$ zeigen eine ganz vorzügliche Übereinstimmung. Besonders wichtig ist die Feststellung, daß nach diesen Versuchen die Gültigkeit der Rayleighschen Formel sich weit über das sichtbare Spektrum hinaus in das Gebiet der ultraroten Strahlen (Grenze des sichtbaren Spektrums bei ca. 0.80 μ) erstreckt. Es sei erwähnt, daß in andern Fällen, z. B. bei Pulvern (K. Angstrom, l. c., J. Stark[1]) usw.), die bolometrische Messung keine Übereinstimmung mit dem Rayleighschen Gesetze ergab. —

Es ist bei der bisherigen Besprechung der Rayleighschen Theorie noch nicht von dem theoretischen Einfluß von Dispersitätsgrad und Konzentration auf die Beugungsfärbung die Rede gewesen. In der oben auf S. 81 wiedergegebenen Formel tritt aber sowohl die Konzentration wie der Teilchenradius (antibat dem Dispersitätsgrad) auf, und zwar hängt die Intensität des durchgelassenen Lichtes in folgender Beziehung von diesen Größen ab:

$$J = J_0 \; e^{-\frac{k\, m\, (r)^6}{\lambda^4}},$$

worin m die Anzahl der Teilchen oder die Konzentration bei konstantem Volum, r der Teilchenradius, $(r)^6$ die mittlere sechste Potenz dieses Radius ist. Für eine bestimmte konstante Intensität des einfallenden Lichtes J_0 kann man die Formel schreiben:

$$\log J = K - k_1 \frac{m \cdot (r)^6}{\lambda^4}.$$

---

[1]) J. Stark, Wiedemanns Ann. 62 (1897).

Das zweite Glied der rechten Seite stellt dabei die Rayleighsche Strahlung, d. h. den Verlust des durchgehenden Lichtes durch diffuse Beugung dar. Wie erörtert, ist dieser Verlust um so kleiner, je langwelliger die Strahlen sind, je kleiner also der Wert des subtraktiven Gliedes ist. Umgekehrt ergibt die Formel, daß die Schwachung um so starker ist, je größer sowohl Konzentration als auch Teilchenradius sind, wohlgemerkt, innerhalb von Dimensionen, die klein sind im Verhältnis zur Lichtwellenlange. Auch eine gewisse qualitative Änderung des durchfallenden Lichtes ergibt sich bei steigender Konzentration und abnehmendem Dispersitätsgrad. Die Rayleighsche Lichtschwächung wird bei größeren Zählerwerten des zweiten Glieds der Formel auch bei relativ kurzen Wellenlängen schon merkliche Betrage annehmen, so daß z. B. bei stärkerer Konzentration die gelbliche Durchsichtsfarbe immer mehr zum Rot hinwandern wird, da hier nicht nur Ultraviolett und Violett, sondern auch schon Blau und ev. Grün in merklichem Betrage geschwächt werden. Dasselbe gilt fur ein Größerwerden der Teilchen. Man kann sich dies veranschaulichen, wenn man sich das hindurchgehende gemischte Licht in ein Spektrum aufgelost denkt. Sind die Teilchen sehr klein, so werden nur die ultravioletten Strahlen zerstreut, werden sie großer, so wird zunachst das Violett weggenommen, so daß die subjektiv vorherrschende Komplementarfarbe ein Gelb ist. Werden die Teilchen noch großer, so wird auch das Blau beim Durchgang ausgeloscht, so daß ein komplementares Orange entsteht. Geht die abbeugende Wirkung bei großeren Teilchen bis ins Grun, so entsteht komplementäres Rot als Durchsichtsfarbe usw. Naturlich findet diese Wanderung der Qualitat des durchgelassenen Lichtes zu immer großeren Wellenlangen nur statt unter gleichzeitiger wesentlicher Schwachung der Gesamtintensitat des Lichtes, so daß es sich nicht nur um eine Verschiebung, sondern um eine Verbreiterung des ausgeloschten Spektralgebietes handelt[1]).

[1]) Bei einer experimentellen Prufung mußte also bei reinen Opaleszenzfarben mit der Verschiebung nach Rot stets eine Abnahme der Gesamtintensität des durchgelassenen Lichtes, m a. W eine Zunahme der Trubungsstarke parallel gehen. Diese Beziehung könnte ev. zur Unterscheidung der Beugungsfarben von auf andern Prinzipien beruhenden Farbungen dienen.

Eine quantitative Prüfung des Einflusses von Konzentration und Dispersitatsgrad auf die Opaleszenzfarben steht noch aus; es ist dies ein ebenso interessantes wie relativ scharf definiertes experimentelles Problem. Uber qualitative Hinweise resp. Bestatigungen der geschilderten Beziehungen siehe S. 401[1]).

7. Farben in Dispersoiden mit gasförmigem Dispersionsmittel; Tyndalls Blau und Himmelsfarben.

Bereits oben (S. 97) sind die Farberscheinungen beschrieben worden, welche J. Tyndall erhielt, wenn er gasförmige Reaktionskomponenten unter dem Einfluß des Lichtes zu einem außerordentlich hochdispersen Niederschlag aufeinander reagieren ließ. Es entstehen, falls die gewählten Konzentrationen hinreichend klein genug sind, nebel- oder staubähnliche Dispersoide, die unabhängig von der speziellen chemischen Beschaffenheit der Systeme in den hochdispersen Stadien stets intensiv blau aussehen. Sowie das System spontan oder beim Fortschreiten der Reaktion grober dispers wird, findet ein Farbwechsel in das bekannte Blau- oder Grauweiß des normalen „Tyndallkegels" statt.

Bemerkenswerterweise scheinen diese Farberscheinungen an den Tyndallschen „aktinischen Wolken" seit ihrer Entdeckung nie wieder Gegenstand einer eingehenderen, quantitativen und speziell spektrophotometrischen Untersuchung gewesen zu sein; eine entsprechende Untersuchung ware sehr interessant.

Charakteristisch ist fur das Blau der Tyndallschen Wolken die Tatsache, daß es nur bei streng einseitiger Beleuchtung sichtbar ist, sowie weiterhin beim Großerwerden der Teilchen unmittelbar in Weiß ubergeht, ohne z. B. etwa andere Farben dazwischen aufzuweisen J. Tyndall[2]) hebt ausdrücklich hervor, daß seine „blauen Wolken gänzlich unsichtbar sind bei gewöhnlichem Tageslicht. Um sichtbar zu sein, muß sie (die Wolke) von Dunkelheit umgeben und ausschließlich von einem (seitlichen) mächtigen Lichtstrahl beleuchtet werden."

---

[1]) Ein derartiger Hinweis ist vielleicht auch in der Verbreiterung der ultravioletten Bande der Eiweißsole bei Alkalizusatz zu erblicken.

[2]) J. Tyndall, Phil. Mag [4] 37, 385 (1869).

Bei geeigneter Versuchsanordnung ist das Blau der Tyndallschen Wolken von außerordentlicher Reinheit und Intensitat, „rivalisierend mit dem reinsten italienischen Himmel“ (J. Tyndall). In der Tat hat durch diese Untersuchungen Tyndalls die beruhmte, schon von Newton, Leonardo da Vinci, Goethe u. a. erörterte Frage nach der Natur des Himmelsblaus, und teilweise im Anschluß hieran nach der des Wassers in Meeren, Seen usw. eine mächtige Förderung und jedenfalls angenäherte Lösung erhalten. Es würde den Rahmen des Buches weit uberschreiten, hier eine ausfuhrliche Schilderung dieser Untersuchungen zu geben, und es muß daher auf die zit. Literatur[1]) verwiesen werden, desgleichen auf die bereits oben S. 97 gegebene qualitative Schilderung der Grundphänomene. Hier seien nur im Anschluß an die quantitativen experimentellen Untersuchungen uber das Rayleighsche Wellenlangengesetz in flussigen Dispersoiden einige Beobachtungsreihen mit ihrer Berechnung wiedergegeben.

Lord Rayleigh[2]) hat selbst eine derartige Messungreihe angestellt und berechnet Er findet fur die Fraunhoferschen Linien, die rote Linie C = 1 gesetzt, folgendes Verhaltnis der Intensitäten

	C	D	?	F
gemessen.	1	1 6	2.8	3 6
berechnet·	1	1 6	1.5	3.2

Analoge Versuche von A. Bock[3]) ergeben fur verschiedene Tage folgende Daten·

---

[1]) Vergl die Handbucher der Physik, z B Chwolson, 2, 728; F. Pockels in Winkelmanns Handb usw, speziell die Arbeiten von Lord Rayleigh, Chr. Wiener, M. Pernter, J Kießling (Göttinger wiss. Nachr 1884, 122, 226; Abh d nat. Ver. Hamburg 8, 1, 1884, Unters. uber Dammerungserscheinungen, Hamburg u Leipzig 1888), ferner insbesondere J. Zettwich, Recherches sur le „bleu du ciel“, Diss Rom 1901, Autorreferat in Phil Mag. (6) 4, 199 (1902), der eine ausführliche historische Darstellung gibt; ferner die Lehrb. der kosmischen Physik, z. B von Sv Arrhenius usw Uber das bekanntlich nur teilweise als Beugungsfarbe aufzufassende Blau der Seen und Meere siehe insbesondere O. von und zu Aufseß, Die physik. Eigenschaften der Seen, (Braunschweig) 1905.

[2]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (4) 41, 107, 274, 447 (1811(; (5) 21, 81 (1881); 47, 375 (1899).

[3]) A Bock, Ann. d. Physik 68, 674 (1899)

Tab. 60.

Quantitative Bestimmung des Himmelsblaus nach A. Bock.

	rot	gelb	grün	blau	violett
Wellenlänge ca.	70 μ	59	.54	.47	.41
J beob.	1	1.2	1.7	2.5	5 7
„	1	1.6	2.4	3.4	8 4
„	1	1.5	2.1	3.1	6 5
„	1	1.5	2.2	3.2	5.2
„	1	1.4	1 9	2.8	4.3
Mittel:	1	1.4	2.1	3.0	6.0
J berechn.:	1	2.0	2.8	4.9	8.5

Die Zahlen zeigen nur eine allgemeine Übereinstimmung mit der Rechnung; die beobachtete Verstärkung der kurzwelligen Strahlen ist nicht so stark, wie die Theorie es verlangt. Daß hierfür die fast stets vorhandenen grober dispersen atmosphärischen Nebel, Staub usw verantwortlich zu machen sind, geht insbesondere aus den eingehenden Darlegungen von J. M. Pernter[1]) hervor. In diesem Sinne ergeben auch weitere Messungen von Vogel[2]), Crova[3]), J. Zettwich (l. c) u. a. bald bessere, bald schlechtere Übereinstimmung mit der Theorie. Im folgenden seien noch einige weitere Beispiele für die wechselnde Übereinstimmung der Zusammensetzung des Himmelsblaus mit der Rayleighschen Theorie angeführt[4]).

Für das Himmelblau in Montpellier fand Crova (l c) folgende Zahlen:

Spektrallinien	C	D	‡	F
Wellenlange (λ)	.656 μ	.589	517	.486
Intensitat (beob)	1	1.64	2 84	3.60
„ (berechn)	1	1.54	2 62	3 34

[1]) J. M. Pernter, Denkschr d Ak d Wiss. Wien 73, 301 (1901).

[2]) Vogel, Monatsber. Ak d Wiss Berlin 1880, 801

[3]) Crova, Compt. rend. 109, 493 (1889), 112, 1176, 1246 (1891), Ann. chim. et plup. (6) 20, 480 (1890); 25, 534 (1892)

[4]) Angedeutet sei, daß nach W. Spring auch eine blaue Eigenfarbe der Luft an der Entstehung des Himmelsblaus beteiligt sein kann.

Hier tritt also der bemerkenswerte Fall auf, daß das beobachtete Himmelsblau noch blauer ist als das nach der Rayleighschen Theorie berechnete. Endlich sei noch eine Zusammenstellung von Beobachtungen aus verschiedenen geographischen Breiten im Anschluß an Crova wiedergegeben. J' ist ein relatives Maß für die Intensität der gemessenen Wellenlängen, die Intensitat des gelben Strahl $\lambda = 565 = 1$ gesetzt:

Tab. 61.
Quantitative Bestimmung des Himmelsblaus in verschiedenen geographischen Breiten nach Crova.

λ	635	.600	.565	.530	.510
J' berechnet	.6268	7863	1.000	1.281	1 506
J' beobachtet England	.5859	.7855	1 000	1.303	1.515
J' beobachtet Potsdam	.6300	.7600	1.000	1.260	1 460
J' beobachtet Montpellier (Mittel)	5830	7131	1 000	1 300	1.808

§ 22. Farben des Dampfstrahls und verwandte Erscheinungen.

1. Experimentelles. Wasserdampf in den hoch dispersen Stadien seiner Kondensation verhalt sich zunachst wie jedes andere Dispersoid mit Beugungstrubung Er erscheint blaulich auf dunklem Hintergrund, rotlich oder gelblich bei Durchsicht, laßt also, wie schon Forbes[1]) fand, die langwelligen Strahlen reichlicher durch als die kurzwelligen. Unter besondern, noch zu besprechenden Versuchsbedingungen zeigt jedoch, wie zuerst von R von Helmholtz[2]) gefunden wurde, kondensie-

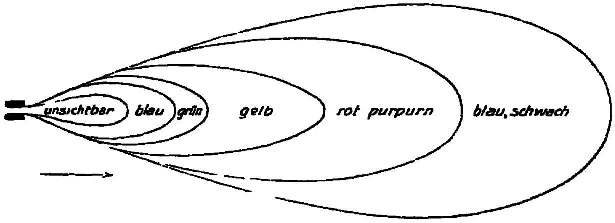
---

[1]) Forbes, Compt. rend 8, 175 (1839), Trans Roy. Soc. Edinb. 14, 371 (1840); Phil. Mag (3) 14, 121, 419 (1839), 16, 102 (1840)

[2]) R von Helmholtz, Wiedem Ann 27, 527 (1887), daselbst ältere Literatur, ibid. 32, 1 (1887); (u Richarz) 40, 161 (1890); Richarz, 59, 592, 1896 (Röntgenstrahlen).

render Wasserdampf außerordentlich prächtige und variierende Färbungen, so daß nicht nur die Opaleszenzfarben blaugelb, sondern speziell bei Durchsicht auch blaue, grüne, rote usw. Farben beobachtet werden können. In den Lehrbuchern usw. werden die Farben des Dampfstrahls in der Regel zusammen mit den Opaleszenzfarben des normalen hochdispersen Tyndallkegels behandelt. Nun zeigt aber der Tyndallkegel nie andere Färbungen als Blau (und Violett) als Seitenfarbe und Gelb bis Rot als Durchsichtsfarbe. Außerdem ist das reine Tyndallblau nur sichtbar bei streng einseitiger Beleuchtung: „Die blaue Wolke — — ist vollig unsichtbar in gewohnlichem Tageslicht. Um sichtbar zu sein, muß sie von Dunkelheit umgeben und nur allein von einem machtigen Licht-

Fig. 117.



strahl erleuchtet werden“ (J Tyndall, l c. 1869, S. 385). Im Gegensatz hierzu konnen die Farben des Dampfstrahls auch bei diffuser Beleuchtung gesehen werden, wenn schon auch hier einseitige Beleuchtung bis zu einem gewissen Grade von Vorteil fur die Lebhaftigkeit der Erscheinungen ist. Diese und weitere noch zu besprechende Unterschiede zwischen dem Tyndallblau und den Farben des Dampfstrahls zeigen, daß wir es hier mit zwei z. T. wesentlich verschiedenartigen Erscheinungen zu tun haben, im Gegensatz zu der bisher in der Regel anzutreffenden Auffassung. Wir werden sehen, daß insbesondere der Dispersitätsgrad in den genannten zwei Fallen sehr verschiedene Werte hat, und daß infolgedessen fur die Entstehung dieser Färbungen auch verschiedene optische Prinzipien herangezogen werden mussen.

Die Fundamentalerscheinung nach R. von Helmholtz (l. c.) u. a. ist folgende: Wenn aus einer engen Glasspitze der in einem moglichst großen Dampfkessel gebildete Wasserdampf

ausströmt, so zeigt er, besonders in möglichst staubfreier Luft, bekanntlich ein schwachweißliches Aussehen in diffusem Lichte, ev. schwache Opaleszenzfarben blau-rötlichgelb auf dunklem resp. weißem Hintergrunde. Bringt man nun einen solchen Dampfstrahl in die Nahe der Elektroden einer arbeitenden Influenzmaschine oder eines Induktionsapparates, so wird der Dampfstrahl farbig. Man nimmt die Farben im diffusen Tageslicht wahr, wenn man den Strahl gegen einen schwarzen Hintergrund betrachtet und von der Seite des Beobachters her beleuchtet, doch so, daß letzterer nicht geblendet wird, wenn er also z. B. zur Seite eines undurchsichtigen Schirmes neben der Lichtquelle beobachtet. Fig. 117 zeigt schematisch einen solchen farbigen Dampfstrahl und die Reihenfolge der z. B. von R. von Helmholtz beobachteten Farben Die Farben sind zuweilen außerordentlich intensiv und glanzend.

Diese Erscheinung ist in ihren Einzelheiten und namentlich in bezug auf die Mittel, welche die Farbung veranlassen, sehr haufig untersucht worden. Eine einigermaßen vollstandig zusammenfassende Darstellung dieser Arbeiten ist bisher noch nicht gegeben worden und kann auch im Rahmen des vorliegenden Buches nicht versucht werden. Wegen Einzelheiten muß auf die untenstehende Literatur verwiesen werden, die ebenfalls noch nicht auf Vollstandigkeit Anspruch erheben kann[1]) Die eingehendsten neueren Untersuchungen namentlich

[1]) Außer den zit Arbeiten von R. von Helmholtz und Richarz seien genannt. Meißner, Jahresber. f. Chem. 1863, 126 (Reaktionsprodukte von Ozon usw), Coulier und Mascart, Journ de pharm et chim. (4) 22, 165, 1875 (Staub), J Aitken, Nature 23, 195, 384 (1880), 27, 428 (1888), 41, 394 (1890), 44, 279 (1891), 45, 299 (1892). Trans Roy. Soc. Edinb. 30, 337 (1881); 35, 1 (1888), 37, No 3 (1892), Proc Roy. Soc. Edinb. 16, 135 (1889), 18, 259 (1890), 21, 425 (1892) usw (insbesondere Staub als Kondensationsmittel), J Kießling, Göttinger wiss Nachr. 1884, 122, 226, Abh. naturw. Ver. Hamburg 8, 1 (1884), Untersuch üb. Dämmerungserscheinungen, Hamburg und Leipzig 1888 (Salmiaknebel, Rauch, Wasserdampf usw, wichtige zusammenfassende Abhandlung); Bidwell, Phil. Mag. (6) 29, 158, 1890; (kondens Wirkungen elektr. Entladung, fand unabhängig von R. von Helmholtz analoge Erschein.); P. Lenard und Wolf, Wied. Ann 37, 443 (1899), P. Lenard, ibid. 63, 253 (1897); Drudes Ann. 1, 486. (1900); 3, 298; (1900); ultrav Licht, Kathodenstrahlen, zerstäubte Metalle, Quarz usw.), C. Barus, Sill. Amer. Journ. Sciene, 41, 110 (1891); 42, 147 (1891); Amer. Chem Journ. 14, 191 (1892); Amer. Meteor. Journ. 10, 11 (1893)

quantitativer Art stammen von C. Barus, auf dessen Arbeiten also ganz besonders verwiesen sei.

Es hat sich gezeigt, daß die farbende Wirkung der von einer Elektrisiermaschine ausgesandten Elektronen die optische Begleiterscheinung eines Kondensationsvorganges ist, der den gasformigen Wasserdampf in einen Nebel, d. h in ein Dispersoid von der Zusammensetzung G+Fl verwandelt. Derartige Kondensationsprozesse werden nun durch die allerverschiedenartigsten dispersen Systeme mit gasformigem Dispersionsmittel, die in der Meteorologie gelegentlich den Namen „Dünste" erhalten haben (J. Kießling), herbeigefuhrt. Bezüglich der Theorie dieser Kondensationen sei verwiesen speziell auf J. J. Thomson[1]) und die zitierten Arbeiten von C. Barus. Was die Mittel zur Kondensation anbetrifft, so wirken kondensierend außer positiven und besonders negativen Elektronen, wie sie bei elektrischen Entladungen verschiedenster Art ausgesandt werden, Strahlen fast jeder Art (gewohnliches und ultraviolettes Licht, Rontgen- und Kathodenstrahlen, Strahlen radioaktiver Stoffe usw.), ferner zerstaubte Metalle, Quarz usw., Salmiak- und Phosphornebel, Ozon, H_2O_2, insbesondere aber zerstäubte

---

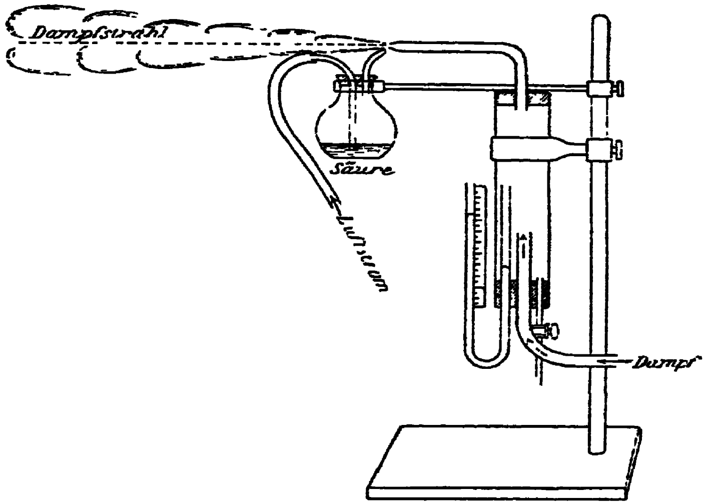
U. S Dep. of Agricult Bull 12 (1895), Smitkson Inst Contrib. No 1309 1901; No. 1373, 1903; No. 1651, 1906; Carnegie Inst Public. No. 40, 1906, No. 62, 1907, **No. 96, 1908**; Amer Journ. Sciene. **13,** 81 (1902), **14,** 175 (1905), **15,** 335 (1906); **22,** 342 (1906); Phil Mag (6) **1,** 577 (1901); **4,** 242 (1902); Physik. Zeitschr. **6,** 718 (1905), Drudes Ann. der Physik **24,** 225, 1907 usw; diese außerordentlich wichtigen und eingehenden Arbeiten enthalten u. a. genaue Meßmethoden, Teilchengroßenbestimmungen, ferner Unters über elektrische Entladungen, Phosphornebel, radioaktive Stoffe usw als Kondensationsmittel usw; C T R. Wilson, Phil. Trans Roy. Soc London **189,** 265, 1897, **192,** 403, 1899; (Uranium, ultraviolett, Licht usw, Theorie der Kondensation); J. J Thomson, Phil. Mag. (5) **46,** 528, 1898 (idem); Conduction of elektr Cambridge 1905, p. 133 (idem); J. S Townsend, Proc. Cambridge Phil. Soc. **10** 52, 1898 (Reaktionsprodukte von Ozon); H. A. Wilson, Phil Mag. **45,** 451, 1898 (geloste Substanzen); A. Bock, Ann. d. Physik **68,** 674 (1899); Physik. Zeitschr **4,** 339, 404, 1904 (Sauren, Resonanztheorie des blauen Dampfstrahls); E. J Bevan, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **202,** 71 (1904); C. H. Burgers und D. L Chapman, Journ. Chem. Soc. **89,** 1399, 1418 (1906); F. Weigert, Drudes Ann **24,** 243 (1907); Zeitschr. f. Elektrochem. **14,** 591, 1908 (die letzten vier Autoren uber Nebelbildung in belichtetem Chlorgas usw.) usw.

[1]) J. J. Thomson, Conduction of electricity trough gases. Cambridge 1903, Kap. 7 usw.

Flussigkeiten, wie Mineralsäuren, Salzlösungen usw., ferner die Produkte verbrennender Stoffe wie Schwefel, Papier usw., endlich auch die adiabatische Ausdehnung resp. Abkühlung eines geschlossenen Gasvolums usw.

Die einfachste Versuchsanordnung zum Studium des farbigen Dampfstrahles ist vielleicht die in Fig. 118 wiedergegebene von A. Bock (l. c.). Der aus einem möglichst großen Dampfkessel ausströmende Dampf geht zunächst in eine „Vorlage“ aus einem ca. 23 cm langen und 5 cm weiten Glas- oder Blech-

Fig. 118.

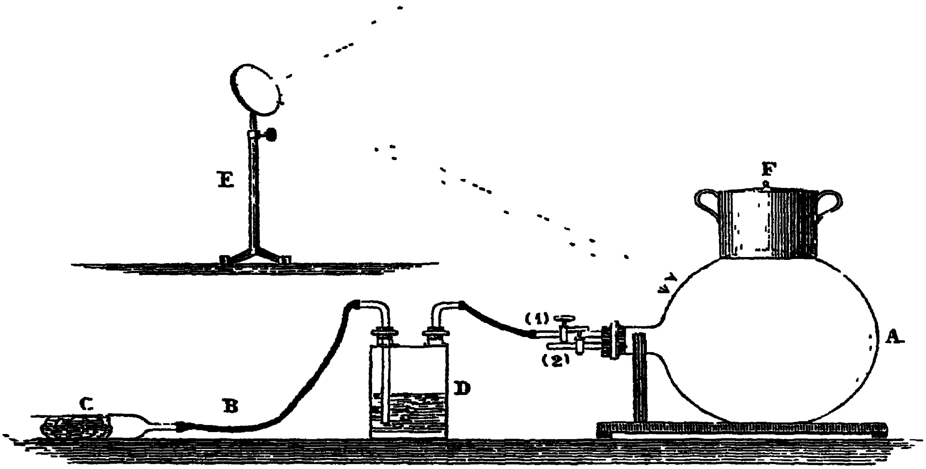


Vorrichtung zur Beobachtung des farbigen Dampfstrahls nach A. Bock.

zylinder mit fest eingekitteten Korken, die mit einem Quecksilbermanometer verbunden ist, das gleichzeitig als Sicherheitsventil dient. Die Ausflußoffnung des Dampfstrahls besteht in einer glattgeschliffenen Glasspitze. Vorgeschaltet ist eine Flasche mit konzentrierter (nach J. Kießling moglichst roher) Salzsäure, in der 2—300 ccm Saure gerade ca. 2 cm hoch am Boden stehen. Durch ein Glasrohr, das fast auf den Boden reicht, wird nun mittels eines Gummischlauchs stark Luft in das Gefäß geblasen, welche die zerstäubte Säure durch die Spitze des zweiten Glasrohres möglichst nahe an die Entstehungsöffnung des Dampfstrahls bringt.

Eine andere einfache Versuchsanordnung (Fig. 119) rührt von J. Kießling (l. c. 1888) her. A ist ein großer Glaskolben von ca. 10 Liter Inhalt. Sein Stopfen enthält zwei Glashähne, von denen Hahn 1 mit einer Waschflasche D und einem Staubfilter (Watterohr) C verbunden ist Auf der Kugel A befindet sich ein Metallgefäß mit kugelschalenförmigem Boden, das mit kaltem oder heißem Wasser gefüllt werden kann. Hahn 2 führt zu einer starken Wasserluftpumpe (ev kann auch bei kleineren Apparatdimensionen mit der Lunge angesaugt werden). Man füllt z. B. den ganzen Kolben zuerst mit Wasser bei gewöhnlicher

Fig. 119.

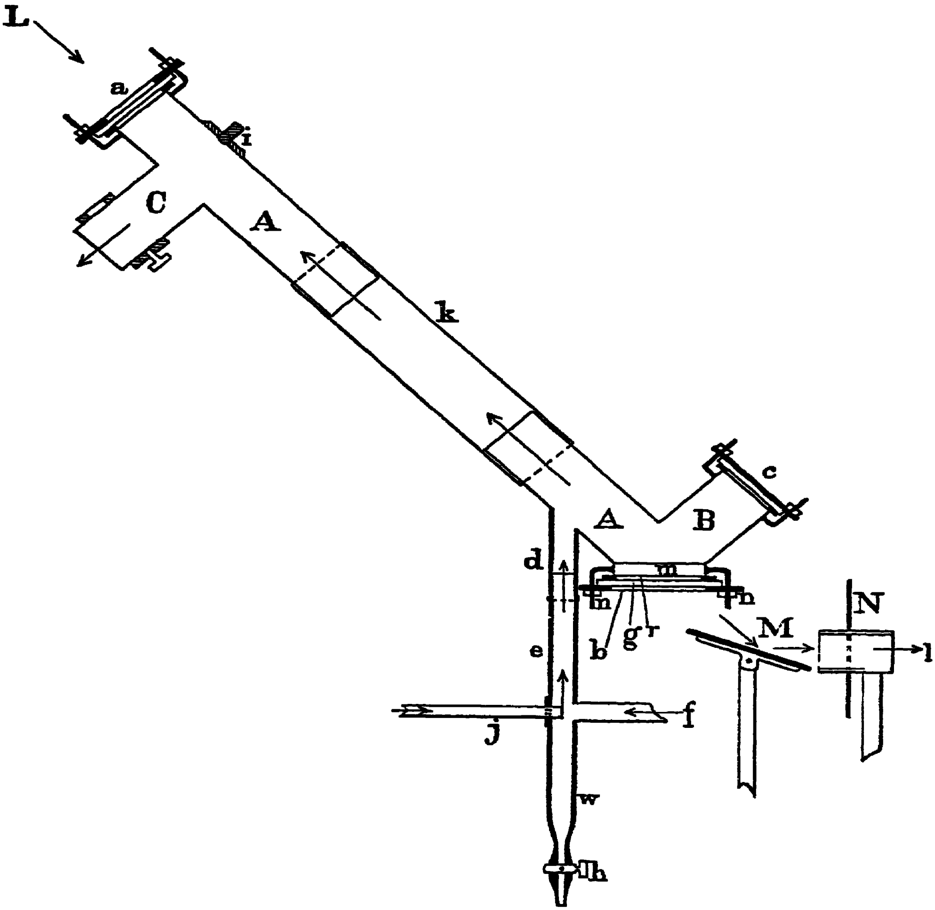


Versuchsanordnung zum Studium von Nebelfarben nach J. Kießling

(oder etwas höherer Temperatur), entleert die Hälfte, wobei aber nur möglichst reine z. B. filtrierte Luft eindringen darf, und schüttelt das Wasser kräftig im Gefäß. Dann saugt man die mit Wasserdampf gesättigte Luft durch Hahn 2 ab und erhält bei gewissen Verdünnungen Kondensation und Nebelbildung. Bessere Färbungen erhält man, wenn man in das bereits verdünnte aber noch nicht kondensierte Dampfvolum durch einen der beiden Glashähne ein wenig Rauch von verbrennendem Zündschwamm, Papier, Schwefel usw. eintreten läßt. Durch nachheriges Schütteln oder einfacher durch Stehenlassen kann die Farbe verstärkt werden. — E ist ein Heliostat oder eine sonstige

Lichtquelle. Beobachtet wird durch das Gefäß A schrag von unten, ev. hinter einem durchlochten, abblendenden Schirm. -- Die benutzten Gummischläuche mussen innen naß sein, da sie

Fig. 120.



Apparat zum Studium der Dampfstrahlfarben nach C Barus

in trocknem Zustande selbst zu viel Staub abgeben. — Das Erwärmungsgefäß F dient u. a. dazu, in dem Kolben Schichten verschiedener Temperatur, dementsprechend verschiedene Stadien der Kondensation und verschiedene Farben zu erzeugen.

Für genauere Messungen sind die besonders eingehend von C. Barus[1]) auskonstruierten Apparate heranzuziehen, von denen Fig. 120 ein Beispiel gibt. AA ist die eigentliche „Farbenröhre" aus Zink oder Kupfer, ca. 60 cm lang, 5—7 cm breit. Dies Rohr hat drei Ansatze: d, B und C. Der bereits gefärbte resp. kondensierende Dampf tritt ein durch d und tritt aus durch C. Der Boden des Gefäßes m und ebenso das Ende a ist mit klarem dünnen Glas geschlossen, ferner kann der Boden des Ansatzes B durchsichtig sein oder geschlossen werden. Das Licht (z. B. Sonnen- oder diffuses Licht) dringt ein bei L resp. a, geht durch den Dampfstrahl hindurch bis zum Boden m und wird hier entweder direkt beobachtet oder bequemer durch den Spiegel M und den Schirm N, der ein entsprechendes Loch hat, betrachtet. Schließt man das Fenster c des Ansatzes B, so sieht man die Farben im durchfallenden Lichte, wobei durch eine kleine Schicht flüssigen Wassers der Boden immer klar gehalten werden muß. Schließt man umgekehrt das Fenster a ganz, das Fenster m aber durch einen Spiegel g, der ein rundes ausgekratztes Beobachtungsloch hat, und läßt das Licht jetzt bei c durch den seitlichen Ansatz eintreten, so kann man auch die Farben im reflektierten Licht beobachten. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden[2]).

Eine der häufigsten und intensivsten Farben, die bei derartigen Versuchsanordnungen z. B. mit zerstaubter Saure als Kondensationsmittel auftreten, ist ein intensives Blau. Indessen darf dieses Blau nicht identifiziert werden mit dem Tyndall- oder Himmelsblau, wie dies in der Regel getan wird (s. z. B. A. Bock). Das Tyndallblau ist, wie erwahnt, nur bei streng einseitiger Beleuchtung wahrnehmbar und stellt insbesondere eine Seiten- oder Aufsichtsfarbe dar; im Gegensatz hierzu erscheint das Blau des Dampfstrahls auch bei Durchsicht, und derselbe blaue Dampfstrahl gibt bei streng einseitiger, dem Tyndallversuch entsprechender Beleuchtung gar keine ausgesprochene Färbung mehr, sondern erscheint „silberweiß"; „von einem Blau ist keine Spur mehr vorhanden" (A. Bock,

---

[1]) In der Literaturubersicht sind in Klammern kurz die Kondensationsmittel der betr. Arbeiten bezeichnet worden.

[2]) Siehe auch J. Kießling, Unters. u Dämmerungserscheinungen. Leipzig-Hamburg 1888, S. 141; einfachere Apparatur.

l. c.)[1]). Der blaue Dampfstrahl wird unsichtbar, wenn man rotes Licht zur Beleuchtung verwendet, bleibt jedoch bei blauem Lichte erkennbar. Sodann aber ist charakteristisch die große Mannigfaltigkeit der Farben, die je nach den Versuchsbedingungen wechseln, ja unter Umständen sogar in mehreren Perioden an einem einzigen Dampfstrahl wahrgenommen werden können, wie das obige Beispiel von R. von Helmholtz zeigt. Da sich heute eine für alle Versuchsbedingungen unmittelbar gültige Gesetzmäßigkeit für diesen Farbenwechsel nicht aufstellen läßt, so seien einige Beispiele in den Worten der Autoren wiedergegeben.

Bei der Kondensation mit Hilfe elektrischer Entladungen fand R. von Helmholtz (l. c. 1887), daß bei „sehr starker Elektrisierung“ der Strahl „tief azurblau“ war, was dieser Forscher auf das Vorhandensein sehr vieler kleiner, aber gleichmäßig großer Tröpfchen zurückführt. „Läßt der Strom der Elektrizität allmählich nach, so wird das Blau immer weißlicher, was auf das Hinzutreten größerer Tröpfchen deutet; dann aber treten purpurne, rote, später gelbe, grüne und endlich bei ganz schwacher Wirkung wieder blaßblaue Farbentöne von höherer Ordnung auf.“

J. Kießling (l. c. 1888) findet einen „merkwürdigen Farbenwechsel“ bei seinen Nebeln in den ersten Bildungsstadien, wobei im allgemeinen zwei Perioden durchlaufen werden, nach deren Beendigung die Färbung nahezu konstant bleibt.

„Im ersten Moment der Temperaturerniedrigung bildet sich ein silberglänzender, überaus feiner, vollkommen durchsichtiger[2]) Nebel, dessen erste, sehr schnell vorübergehende Färbung ein ganz blasses, mit einem opaleszierenden Schimmer übergossenes Orange zu sein scheint. Nun zeigt bei andauernder Druckverminderung, also gleichmäßiger Abnahme der Temperatur, das allmählich kleiner werdende zentrale Feld (der Lichtquelle bei Durchsicht) in schneller Aufeinanderfolge folgende Farben: Blaßlila, Blaßblauviolett, Hellblau, Bläulichgrün, Smaragdgrün, Gelblichgrün, Grünlichgelb, Hellorange, Dunkelorange, Blaßscharlachrot,

[1]) Allerdings kann auch das Seitenlicht bei andern Versuchsbedingungen farbig sein (J. Kießling, l. c. 1888), wobei es jedoch „erheblich mattere Farben“ zeigt.

[2]) Die Sperrungen von mir. Wo. O.

Blaßpurpurrot. Damit ist die erste Periode des Farbenwechsels vollendet. — Jede neu entstehende Farbe scheint sich vom Zentrum aus über die schon vorhandenen Farben hinwegzuschieben, so daß allmählich ein vielfarbiges, aus konzentrischen Ringen bestehendes Beugungsbild entsteht. Alle Farben tragen den Charakter von Mischfarben und sind mit einem eigenartigen, mattglänzend metallischen Schimmer ubergossen. — Die zweite Periode des Farbenwechsels im zentralen Felde, welche sich aber nur bei Anwendung einer starkwirkenden Wasserluftpumpe darstellen läßt, zeigt eine viel geringere Zahl von Farben, nämlich: Blaßpurpurrot, Steingrau, Olivgrün, Gelblichgrün, Bronzegelb, Orange. — Wird die Druckverminderung, also die Temperaturverminderung noch weiter fortgesetzt, so treten zum Orange immer mehr rote Farbtone hinzu, und allmählich bildet sich wieder die Anfangsfarbe der zweiten Periode, ein blasses Purpurrot, aus, worauf in einer dritten und ev. auch vierten Periode ganz derselbe Farbenwechsel wie in der zweiten Periode sich wiederholt, naturlich mit immer blasser werdenden und truberen Farben. — Ein bestimmtes Gesetz fur die Aufeinanderfolge der Farben in den einzelnen Ringen habe ich nicht ermitteln konnen. Die Reihenfolge in bezug auf die Brechbarkeit ist ganz verschieden — —."

Was schließlich die Farberscheinungen bei Anwendung gelöster Stoffe, speziell von Säuren, als Kondensationsmittel anbetrifft, so scheint bei mittlerer Menge zerstaubter Saure die starkste Färbung aufzutreten. Bei zu viel Saure, aber auch bei Verwendung von zu verdunnter Säure verschwinden die Farben, wobei nach A. Bock (l. c.) im ersteren Falle die Reihenfolge Gelb → Gelbblau → (Grun) → Blau beobachtet wird. Im allgemeinen ist bei reichlicher Saurezufuhr der Strahl rötlichgelb gefärbt „und behält diese Farbung bei, wenn der Dampfstrahl in diffusem Licht auf schwarzem Schirm betrachtet wird" (A. Bock, l. c.), dies ist offenbar das entgegengesetzte Verhalten zu einer echten Opaleszenzfärbung, bei welcher gegen einen dunkeln Hintergrund stets umgekehrt die blauen Strahlen besonders zum Vorschein kommen. — Erwähnt sei noch, daß nach C. Barus (l c. 1902) auch Dämpfe elektrischer Isolatoren wie Petroleum, Benzin usw. ebenfalls das Phänomen geben. —

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch noch andere gasförmige Dispersoide außer Wassernebeln ähnliche Farberscheinungen zeigen konnen. Es sei erinnert an die meteorologischen Phanomene der Halos und Koronen (z. B. um Sonne, Mond und Sterne), die in der Mehrzahl der Fälle durch gasförmige Eissuspensoide zustande kommen[1]). Ferner aber hat speziell J. Kießling (l. c. 1888) einige interessante Versuche uber die Färbung von gasformigen Suspensoiden, d. h. zerstäubten festen Teilchen angestellt. Es zeigte sich, daß gewöhnlicher, auf mechanische Weise zerriebener Staub (Kohlenpulver, Bimsteinasche usw.) meist viel zu grob war, um mehr als ein schwaches Opaleszenzgelb bei durchfallendem Lichte zu ergeben. Nur feinster Zementstaub gab etwas stärkere gelbe bis rotbraune Farben Dagegen ergaben die aufgewirbelten Sporen von Boletus cervini „ein überraschend glanzendes Farbenbild". J. Kießling fand nun, daß die Gleichmaßigkeit der Teilchengroße (ihre Isopsegmatie) von größter Wichtigkeit fur das Zustandekommen und die Ausbildung der Farben war; so schwankten die Teilchendurchmesser bei dem immerhin schon positive Resultate ergebenden Zementstaub zwischen 0.001 und 0 08 mm, wahrend die Große der fast kugelformigen Boletus-Sporen nur zwischen 0.026 und 0.031 mm variierte. Besonders schone Farben zeigen auch z B. Salmiaknebel, hergestellt aus äußerst verdunnten Gemischen von Salzsauregas und Ammoniak In der Regel entsteht bald ein weißer Qualm von Salmiakkristallchen „Beobachtet man wahrend der Entstehung dieses dichten Staubnebels durch denselben hindurch das Bild der Sonne in einem Heliostatspiegel, so kann man leicht die Nebelbildung dann unterbrechen, wenn das Sonnenbild eben noch erkennbar ist. Dasselbe erscheint dann zuerst tief braunrot gefarbt, aber nach kurzer Zeit schon tritt zum Braunrot ein deutlich violetter Farbenton hinzu, und nach wenigen Minuten geht dieses Braunviolett in ein reines, zuletzt blendend leuchtendes Azurblau uber" Dieser Farbenwechsel vollzieht sich viel schneller beim Schutteln des Gefaßes mit Wasser Die Farben sind nicht spezifisch nur fur Salmiaknebel, sondern konnen auch bei Pulver- und Magnesiadampf beobachtet werden. Besonders

[1] Eine eingehende Beschreibung und theoretische Diskussion dieser Erscheinungen findet sich bei J. M Pernter, Meteor Optik, Wien-Leipzig, 1902.

eigentümliche Färbungen treten auf, wenn man ein Gefäß mit Salmiaknebel eine Zeit stehen und die Teilchen sich entsprechend ihrer Schwere in Schichten anordnen laßt. Je nach der Farbe des Hintergrundes, d. h. je nachdem, ob man im durchfallenden Lichte (auf weißem Grund) oder im auffallenden Lichte (auf schwarzem Grund) betrachtet, erhalt man z. B. von oben nach unten folgende Farben:

durchfallendes Licht:	auffallendes Licht:
bräunlichgrau,	grünlichgrau,
gelblichgrün,	blauviolett,
bläulichgrün,	rotviolett,
↓ blaugrau.	gelblichbraun

Im Sinne des Pfeils nimmt der Dispersitätsgrad ab resp. steigt die Teilchengröße. Die Durchsichts- und Aufsichtsfarben sind einander ungefähr komplementär Die Farben der hoher dispersen ersten Schichten entsprechen ungefähr den Opaleszenzfarben.

2. Zur Theorie des farbigen Dampfstrahls. Von einer einigermaßen widerspruchsfreien und erschopfenden Theorie der Farben des Dampfstrahls sind wir heute noch weit entfernt. Wie oben erwähnt, pflegte man bisher den farbigen Dampfstrahl in der Regel nur als einen Spezialfall des Tyndallkegels, m a W. als eine reine diffuse Beugungsfarbung aufzufassen. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, bestehen aber ganz gewaltige Differenzen zwischen diesen beiden Phänomenen, wenn schon naturlich in einzelnen Stadien der Kondensation auch echte Opaleszenzfarben auftreten können.

Als Fundamentalfrage fur eine jede Theorie der Farben des Dampfstrahls erscheint zunächst die nach dem Dispersitatsgrade der farbigen Systeme. In der Tat ist vielfach stillschweigend angenommen worden, daß auch hier die Teilchengrößen wie bei echten kolloiden Systemen mit Opaleszenzfarben unterhalb der Dimensionen der Lichtwellenlängen liegen, d. h. kleiner sind als etwa 0.5 μ. Andrerseits ergaben auch verschiedenartige Schätzungen und Berechnungen zunächst Werte, die dieser Annahme entsprachen. So schätzte R. von Helmholtz (l. c.) auf Grund des Zusammenhanges zwischen Dampfspannung und Kapillardruck Tröpfchendurchmesser von 0.16 bis 0.25 μ. In der

Annahme, daß die Farben des Dampfstrahles den Interferenzfarben der Newtonschen Ringe entsprächen, fand C Barus (l. c. 1895) ebenfalls zunächst Werte zwischen 0.04 und 0.4 μ, desgleichen machte C. T. R. Wilson[1]) die Annahme einer durchschnittlichen Größe von 0.5 μ usw. Direkte Bestimmungen mit einer Methode, die schon von G. Quincke und H. Landolt[2]) benutzt wurde, ergaben indessen schon A. Bock (l. c.) Tröpfchendurchmesser zwischen ca. 20 und 50 μ. (Spaterhin findet derselbe Forscher im Anschluß an die Bestimmungsmethode von R. von Helmholtz, allerdings nur unter Zuhilfenahme einiger theoretischer Annahmen, viel kleinere Werte.)

Die ausfuhrlichsten und zahlreichsten Messungen hat schließlich C. Barus (l. c. speziell von 1902 an) angestellt. Auf Grund eines außerordentlich reichen Versuchsmaterials kam dieser Forscher zu dem Schluß, „daß es nicht wahrscheinlich ist, daß jemals Nebelteilchen in meßbarer Menge in einer (Farben zeigenden Wo. O.) Nebelkammer angetroffen werden, die so klein (oder kleiner) sind wie 1 μ.“ (l. c. 1908). Vielmehr ergaben verschiedene Methoden fur farbige Nebel fast stets großere Werte, speziell als die der Lichtwellenlangen, z. B solche von 2 3 bis 5.2 μ Durchmesser, m a. W. Teilchen von ungefahr dem Zehnfachen der Lichtwellenlange. Es geht aus dieser Feststellung die fundamentale Folgerung hervor, daß die Farben des Dampfstrahls keinesfalls einfache diffuse Beugungsfarben (Opaleszenzfarben) im Sinne Lord Rayleighs sein konnen, wie dies ja schon die phanomenologische Betrachtung zeigte. Denn die Rayleighschen Farben konnen bekanntlich nur von Disper-

1) C. T. R Wilson, Phil Trans. Roy Soc 189, 265 (1897)

2) Siehe H. Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2404 (1896), diese Methode besteht in ihrer einfachsten Form darin, daß man durch das Dispersoid nach einer punktförmigen Lichtquelle hinblickt. Bekanntlich erscheint dann eine „Aureole“, bei gemischtem Licht ein mehrfarbiger Ring, bei monochromatischem ein einfarbiger Ring. Bezeichnet man mit E die Entfernung der Ebene, in dem die Aureole beobachtet wird von der Lichtquelle, mit r den Radius der Aureole, mit λ die Wellenlänge des betreffenden Lichtes, so ist der Durchmesser der beugenden Teilchen $D = \lambda \cdot \frac{E}{r}$ oder auch $D = \frac{\lambda}{\sin \beta}$, wobei β der halbe Scheitelwinkel des Kegels ist, der die punktförmige Lichtquelle mit der Aureole als Kegelbasis bildet. — Über eine Modifikation mit zwei punktförmigen Lichtquellen siehe H. Landolt (l. c.) sowie C. Barus (l. c 1908, S. 76ff.)

soiden gezeigt werden, deren Teilchen kleiner als Lichtwellenlänge sind. Wie schon hervorgehoben, kann natürlich bei den höchst dispersen Stadien der Nebel auch Opaleszenzfärbung auftreten, jedoch nur in den bekannten Farbtönen.

Von A. Bock (l. c.) ist ein blauer Dampfstrahl in der Auffassung spektroskopisch untersucht worden, hier eine Rayleighsche Färbung vor sich zu haben. Die Messung ist wegen der Veränderlichkeit des Strahles sehr schwierig. Eine besonders gelungene Versuchsreihe gab folgende Resultate:

	rot	gelb	grün	blau	violett
$\lambda =$	.70	.59	.54	47	.41
J beobachtet	1	1 52	2 89	4.35	9.81
J berechnet	1	1 98	2.82	4.92	8.50

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist in der Tat so mittelmaßig, daß diese Versuche in keinerlei Sinn entscheidend erscheinen.

Von den verschiedenen andern Theorien uber das Zustandekommen des farbigen Dampfstrahls sei zunachst erwahnt die Auffassung, daß die Farben Interferenzfarben sind, entsprechend den Newtonschen Farben dunner Blättchen Schon R. von Helmholtz, J. Kießling u. a. machten auf die Ähnlichkeit aufmerksam, die sowohl in den Farbennuancen als — gelegentlich — auch in der Reihenfolge der Farben bei beiderlei Erscheinungen besteht. Sodann vertrat C. Barus in seinen ersten Arbeiten (bis ca. 1895) eine analoge Ansicht, bis seine genaueren Teilchengroßenbestimmungen ihm zeigten, daß die Grundlage dieser Theorie — die Kleinheit der Tropfchengröße verglichen mit den Lichtwellenlängen — nicht mehr zutrifft, so daß dieser Forscher die genannte Auffassung aufgab In der Tat sind gegen eine Erklarung der Nebelfarben nur durch Newtonsche Interferenz auch noch alle die Bedenken einzuwenden, die bereits oben (S. 391) uber die Interferenz als alleiniges, selbständiges farbenbildendes Prinzip namhaft gemacht wurden.

Sodann ist später von A. Bock (l. c. 1903) noch die Auffassung entwickelt worden, daß die Farben des Dampfstrahls Erscheinungen der optischen Resonanz sind, wie sie z. B. oben S. 367 angedeutet wurden. Seine Messungen scheinen in der Tat diese Auffassung zu stützen; er glaubt das Gesetz zu

finden, daß „der Durchmesser der Wasserkügelchen direkt proportional ist der Länge der Lichtwellen, welche die Kügelchen selektiv reflektieren", sowie „daß der Durchmesser der Tropfchen von der Ordnung der Wellenlänge derjenigen Lichtart ist, welche er selektiv reflektiert". Auf den Widerspruch, den dies Resultat, das u. a. mit Hilfe der R. von Helmholtzschen Methode der Teilchenschätzung aus Dampfspannungsdaten abgeleitet wird, mit den direkten früheren Messungen desselben Autors ergibt, wird indessen nicht hingewiesen. Ferner kann gegen diese Theorie eingewendet werden, daß eine direkte Übertragung der an metallischen Dispersoiden gewonnenen Anschauungen auf so schlecht leitende Teilchen wie Wassertropfen, speziell ohne Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstantenwerte usw., sehr bedenklich erscheint[1]).

Schließlich hat auch G. Mie[2]) in seiner mehrfach erwähnten großen Arbeit über die Optik kolloider Metalle darauf hingewiesen, daß die von ihm auf elektromagnetischer Grundlage vorgenommene Erweiterung der Rayleighschen Theorie der Beugungsfarbung auch eine Erklärung und Berechnung der Dampfstrahlfarben gestattet. Zu diesem Schluß muß allerdings hervorgehoben werden, daß die Miesche Theorie sich ausdrücklich auf Dispersoide bezieht, deren Teilchendurchmesser kleiner als Lichtwellenlänge ist, während die Messungen von C. Barus für den farbigen Dampfstrahl ganz allgemein Teilchengrößen von Überlichtwellenlänge ergeben

[1]) Analoge Einwände gelten gegen die Untersuchungen von J. Kossonogoff (Physik. Zeitschr. 4, 208, 426, 516, 1904), der die Größe der Schuppen der Schmetterlingsflügel usw. mit den Wellenlängen des von ihnen ausgesandten Lichtes verglich, und aus einer quantitativen Übereinstimmung dieser Größen auf ein Resonanzphänomen schloß. Merkwürdigerweise fand er für die als „Isolatoren" aufzufassenden Chitinschuppchen Gleichheit zwischen Durchmesser und ausgesandter Wellenlänge, während bei zerstäubten Metallen und Anilinfarben der Teilchendurchmesser ca. eine halbe Wellenlänge des betreffenden Lichtes betrug. So interessant diese Beziehungen sind, so scheinen sie doch dem Verfasser einer nochmaligen, erweiternden Untersuchung zu bedürfen, ehe man hier tatsächlich in der optischen Resonanz das farbbildende Prinzip anerkennen kann (siehe hierzu w. u. über die Theorie der Farben kolloider Metalle; ferner die Einwände von F. Pockels, Physik. Zeitschr. 5, 155, 1904; G. Mie, l. c.

[2]) G. Mie, Ann. d. Physik [4] 25, 424 (1908).

haben. Es mußte also gezeigt werden, entweder, daß die Barusschen Messungen falsch sind — was wohl in keinem Falle anzunehmen ist —, oder aber, daß es auch noch Farben in viel höher dispersen Systemen aus „farblosen“ resp. „vollkommen leitenden“ Phasen gibt, falls man die Richtigkeit der Mieschen Schlußfolgerung aufrecht erhält.

Es ergibt sich also, daß die bisherigen Theorien der Dampfstrahlfarben sich noch keineswegs soweit geklart haben, daß eine Entscheidung für ein bestimmtes farbbildendes optisches Prinzip getroffen werden könnte. Vielleicht kann man auch sagen, daß vermutlich kaum ein einziger einfacher Faktor, sondern eine Mehrzahl derselben hier herangezogen werden muß [1]).

Der Verfasser möchte nun mit allem Vorbehalt auf eine weitere Erklärungsmöglichkeit hinweisen, die, soweit ihm bekannt, bisher noch nicht hervorgehoben wurde, und welche die Dampfstrahlfarben verknüpft mit einer meteorologischen Erscheinung, an welche hier zu denken eigentlich sehr nahe liegt. Es ist dies die Erscheinung des Regenbogens, genauer, all der verschiedenen, ebenfalls wie die Dampfstrahlfarben außerordentlich variablen Farberscheinungen, welche gasförmige Himmelsdispersoide (Luft, Wasserdampf als Dispersionsmittel und Wassertröpfchen verschiedensten Dispersitätsgrades als disperse Phase) zeigen. Man kann in der Tat zunächst phänomenologisch vielfache Analogien zwischen beiderlei Erscheinungen namhaft machen. Zunächst ist die dispersoidchemische Zusammensetzung, wie erwähnt, dieselbe. Auch die Farben des Dampfstrahls sind wie die des Regenbogens erkennbar in diffusem Tageslicht. Wie oben beschrieben, ist zur Beobachtung des Dampfstrahlphänomens sowohl ein dunkler Hintergrund (dunkle „Regenwand“) als auch insbesondere eine einseitige Beleuchtung vom Rücken oder von der Seite des Beobachters vorteilhaft, ohne unbedingt notwendig sein zu müssen [2]). Vor allem

---

[1]) Herr Prof. Dr. C. Barus war so freundlich, dem Verfasser brieflich mitzuteilen, daß nach seiner jetzigen Auffassung die Farben des Dampfstrahls vermutlich erklärt werden könnten als „Superpositionen einer Interferenzerscheinung auf einer Beugungserscheinung“.

[2]) Daß auch bei Durchsicht, d. h. bei Betrachtung eines Regens gegen die Sonne Regenbogen entstehen können, die nur wegen

aber zeigt der Regenbogen ebenso wie der Dampfstrahl eine außerordentliche Variabilität in der Qualität der Farben, ihrer Reihenfolge, ihrer Intensität und ihrer Breite, und insbesondere variieren die genannten Größen stark mit dem Dispersitätsgrade des Systems, d. h. mit der Tröpfchengröße. Diese Variation der Farben einerseits des Dampfstrahls geht schon aus den Schilderungen des vorigen Abschnitts hervor. In Fig. 117 werden ohne Zweifel die Tröpfchen immer größer in der Richtung des Pfeils, d. h. je weiter der Dampf abgekühlt und je weiter die Kondensation fortgeschritten ist. Desgleichen gibt A. Bock (l. c.) an, daß bei zu großer Säurezufuhr der Tropfenradius sich verkleinert unter gleichzeitigem Farbübergang gelb → gelbblau → (grün) → blau usw. Wie aber schon J. Kießling mit Nachdruck hervorhob (siehe oben S. 436), ist das Gesetz dieser Farbenänderung außerordentlich kompliziert, so daß bisher keine Regel gefunden werden konnte. In ganz analoger Weise variieren die genannten vier Größen beim Regenbogen (bekanntlich im Gegensatz zu der landläufigen Meinung)[1]), und es ist von J. M. Pernter gezeigt worden, daß nur durch die Variation des Dispersitätsgrades die allerverschiedensten Regenbögen entstehen können. Die Airé-Perntersche Theorie des Regenbogens lehrt: „daß das Aussehen der Regenbogen ein sehr verschiedenartiges sein kann und daß dasselbe ausschließlich von der Tropfengröße abhängt“ (O D Chwolson, l c. 723) Von J. M. Pernter sind auch (l c.) eine ganze Reihe von Farbenbildern berechnet worden, welche von Nebeln verschiedenen Dispersitätsgrades, aber sonst völlig gleicher Beschaffenheit aufgezeigt werden müssen. Besonders interessant ist die Erscheinung des weißen Regenbogens, der nach J. M Pernter nur bei den

---

der großen Helligkeit der Sonne nicht wahrgenommen werden, ist von J. M. Pernter dargetan worden (Meteorol Optik, 1902, S 501 ff). Derselbe Autor weist auch auf die hierfür günstigeren Bedingungen an experimentell erzeugtem „Regenbogen“ hin.

[1]) Es wird dabei als bekannt vorausgesetzt, daß die rein refraktometrische Theorie des Regenbogens von Descartes falsch ist, da sie nur für eine Tropfengröße, dazu noch für unendlich große Tropfen gilt. Siehe J M. Pernter, Ber. Ak. d Wiss. Wien 106, IIa, 135 (1897); Meteor. Zeitschr. 15, 73 (1898); Zeitschr f. d. phys. u. chem. Unterr. 12, 338 (1899); Meteorol. Optik, Leipzig-Wien 1902, S. 482ff. usw.; siehe auch O. D. Chwolson, Lehrb. 2, S. 710ff.

höchst dispersen Nebeln auftritt, in zwei Fällen erhielt er für derartige weiße Regenbogen in der Natur durch Rechnung ca. 18 und 20 μ für die Tröpfchengroße, bei zwei im Laboratorium durch außerst feine Zerstaubung erzeugten, deutlich weißen Regenbogen ergab die direkte Messung nach der oben S. 439 angegebenen Methode Teilchengroßen von nur 5.3 und 8.4 μ. Ganz analog ist aber oben von Kießling berichtet worden, daß in seinem Apparat im allerersten, also dem hochst dispersen Kondensationsstadium ein „silberglänzender, überaus feiner usw.“ Nebel auftrat, der erst später, in einem weiteren Kondensationsstadium, farbig wurde. Auch die interessante und theoretisch so wichtige Erscheinung der Neben-Regenbogen findet ihre Parallele in den mehrfachen farbigen „Koronen“, die z. B. mit dem Barusschen Apparat beobachtet werden und deren Farbe und Anzahl außerordentlich variiert je nach den Versuchsbedingungen, insbesondere je nach der Tropfengroße.

Als Hauptschwierigkeit einer direkten Identifizierung der Farben des Dampfstrahls mit denen des Regenbogens erscheint die ubliche Vorstellung, daß es sich bei letzteren Erscheinungen um viel grober disperse Systeme handelt. Indessen zeigt die nähere Betrachtung, daß zum mindesten die Größenordnung der Teilchen doch in beiden Fallen ungefahr dieselbe ist Wie erwahnt, fand C. Barus im farbigen Dampfstrahl nie Teilchen unter 1 μ, wohl aber solche von 5, ja sogar von 14, 16 und 20 μ[1]). Auf der andern Seite gibt J M. Pernter (l. c.) an, beim experimentell erzeugten, besonders hochdispersen weißen Regenbogen nach derselben optischen Methode Teilchengroßen von 5—8 μ erhalten zu haben Diese, auch theoretisch vollig unabhangig voneinander gemachten Bestimmungen zeigen, daß in der Tat die Großenordnung des Dispersitatsgrades in beiderlei Erscheinungen dieselbe ist Hinzu kommt aber, daß die Schichtdicke der farbengebenden Dispersoide gewaltig differiert, so daß bei dem kosmischen Phanomen des Regenbogens auch bei größeren und infolgedessen schwächer gefärbten Tropfen bei der außerordentlichen Zahl oder Konzentration derselben noch Farben wahrgenommen werden konnen, die bei dem kleinen Maßstab der Laboratoriumsversuche

[1]) C. Barus, l. c. 1908, S. 113, Tab. 48, letzte Spalte

nicht mehr deutlich sind resp. sich bei einer punktförmigen Beleuchtungsquelle auf einen zu kleinen Kreis zusammenziehen[1]). Auch dieses wesentliche Moment der ungefähren Übereinstimmung der in Frage kommenden Dispersitätswerte spricht also durchaus für die enge Verwandtschaft beider Erscheinungen.

Die Airé-Pernter'sche Theorie des Regenbogens beruht nun insbesondere in einer Erweiterung der Descartesschen geometrischen Theorie im Sinne der Wellenlehre des Lichtes[2]). Neben der Brechung und Dispersion des Lichtes in den Wassertröpfchen kommen für diese umfassendere Theorie die Erscheinungen der Beugung des ein- und austretenden Lichtes und die hieraus folgenden Interferenzphänomene in Betracht. Und zwar spielen Beugung und Interferenz die wichtigste Rolle bei der Entstehung der zur Beobachtung gelangenden Farben des Regenbogens. In der Tat sagt J. M Pernter direkt, daß „der Regenbogen eine Beugungserscheinung ist" (l. c. 1907, S. 544), und erbringt durch Laboratoriumsversuche „den Beweis, daß das Farbenbild des Regenbogens eine Beugungserscheinung ist" (l. c. 1902, S. 545). Die aus dem Tröpfchen austretende Lichtquelle erfährt an der Tröpfchenoberfläche eine eigentümliche Verzerrung, erleidet hierdurch eine Beugung und gibt gleichzeitig zu Interferenzen und infolgedessen zu Färbungen Anlaß. Wegen der näheren, namentlich mathematischen Begründung dieser Theorie, die auch nach O D. Chwolson (l c. S. 719) „große mathematische Schwierigkeiten bietet", muß auf die zit. Literatur verwiesen werden

Dem Verfasser erscheint auf Grund der angeführten Analogien und Übereinstimmungen eine erneute Bearbeitung der bisher noch ungeklärten Theorie der Dampfstrahlfarben und verwandter Phänomene[3]) vom Standpunkte der Airé-Pern-

[1]) Der Radius des Beugungskreises einer Korona ist bekanntlich umgekehrt proportional der Größe der abbeugenden Teilchen (siehe oben S. 439).

[2]) Diese Erweiterung entspricht ungefähr der Entwicklung der geometrischen Abbildungslehre zu einer wellentheoretischen durch E. Abbe.

[3]) Es ist selbstverständlich, daß die allgemeinen Prinzipien dieser Theorie auch für die optischen Erscheinungen suspensoider Systeme (Staub, Rauch), sowie mit einigen quantitativen Änderungen auch

terschen Regenbogentheorie von begründetem Interesse[1]). Wünschenswert wäre dabei bei der weiteren experimentellen Behandlung dieser Probleme scharf definierte Belichtungsbedingungen anzuwenden und anzugeben. Eine große Zahl namentlich älterer Angaben erschweren durch Nichtbeachtung dieses Umstandes ihre sachgemäße theoretische Deutung. Ergabe die nähere theoretische und experimentelle Untersuchung tatsächlich eine Bestätigung der angedeuteten Auffassung, so würden sich diese Farberscheinungen deuten als Konsequenzen von Brechungs-, Beugungs- und Interferenzvorgängen in grobdispersen Systemen (d. h. solchen mit Teilchengrößen über Lichtwellenlange).

§ 23. Metallische oder Oberflächen-Farben in Kolloiden.

1. Allgemeine optische Eigentümlichkeiten von Systemen mit metallischen Farben.

Wie mehrfach erwahnt, sind Metalle und, wie man infolgedessen schließen kann, auch Dispersoide mit metallischer disperser Phase, durch ganz besondere optische Eigentümlichkeiten ausgezeichnet. Da diese Eigentümlichkeiten nirgends so sehr als gerade bei den Farberscheinungen von Metalldispersoiden eine Rolle spielen, seien sie hier kurz zusammengestellt. Es sind dies: Das abnorm große Reflexionsvermogen, der hiermit im engsten Zusammenhang stehende große Wert des allgemeinen Absorptions- oder Extinktionsvermogens (vollständige Ausloschung in Schichten von Lichtwellendicke), und drittens die Erscheinung der anomalen Dispersion. Beispiele fur das hohe Reflexionsvermogen metallischer Phasen sind bei Besprechung der Metallstrahlung (S. 68 ff.) gegeben worden; die Große und Eigenart der allgemeinen Extinktion in Metalldispersoiden ist auf S. 314ff. geschildert worden, und fur die Er-

für flüssige und feste Dispersoide mit Teilchen über Lichtwellendimensionen Geltung haben müssen.

[1]) Vielleicht kann in dem S. 442 Anm. 1 zitierten Ausspruch von C. Barus schon eine Annäherung an diese Auffassung erblickt werden.

scheinung der anomalen Dispersion finden sich Angaben in Kap. 7.

Neben den eigentlichen Metallen und optisch auf den ersten Blick verwandten Stoffen (Kohle, Mineralien wie Metallsulfide etc.) existiert nun eine große Anzahl von Körpern, die nur für gewisse Lichtwellenlängen ein entsprechend starkes Reflexions- und Absorptionsvermögen besitzen. Es sind dies u. a. viele organische Farbstoffe, deren großes Absorptionsvermögen für ausgewahlte Wellenlängen schon im Namen ausgedrückt ist, deren abnormes Reflexionsvermögen sich aber deutlich in den bekannten Erscheinungen der „Oberflachenfarben“ und des „Metallglanzes“ dieser Stoffe in festem Zustand kundgibt (Fuchsin etc.). In der Tat verhalten sich solche Farbstoffe in bestimmten, sie charakterisierenden Spektralbezirken optisch ganz analog den Metallen, wie die Untersuchungen von W. Haidinger, G. Stokes, A. Kundt, C. Christiansen, A. Pflüger u. a. gezeigt haben, und man spricht daher auch bei diesen Stoffen von „metallischer Absorption und Reflexion innerhalb bestimmter Spektralgebiete“ resp. allgemein von „metallischen Farben“. Diese Übereinstimmung solcher Farbstoffe mit Metallen bezieht sich aber auch auf das Vorhandensein von anomaler Dispersion bei den ersteren, wie in Kap. 7 gezeigt werden wird. In der Tat ist ja letztere Erscheinung bekanntlich gerade an einem organischen Farbstoff (Fuchsin, C. Christiansen) zuerst näher untersucht worden. Es erscheint aus diesen Gründen plausibel, daß wir von vornherein weitere Analogien und Übereinstimmungen auch im optischen Verhalten disperser spez kolloider Metalle und derartiger, insbesondere organischer Farbstoffe erwarten dürfen.

2. Korper- und Oberflächenfarben; experimentelle Unterschiede. Bereits die oberflächliche Betrachtung etwa eines Stückes metallischen Kupfers oder eines Fuchsinkristalls legt nahe, daß die Farben dieser Gebilde von anderer Beschaffenheit und von anderer Entstehungsart sind als etwa die Farbe von roter Tinte oder dem dilut gefärbten roten Bleiglas. Man spricht im ersteren Falle von Oberflächen-

farben, im zweiten von Korperfarben. Metalle, viele Farbstoffe, ferner etwa die Flugel mancher Schmetterlinge und Käfer zeigen Oberflächenfarben; man erkennt dieselben am besten bei Betrachtung im reflektierten Licht, z. B. auf dunklem Hintergrund und bei Anwendung eines intensiven, begrenzten Lichtstrahls (ähnlich wie beim Tyndallversuch). Im Gegensatz hierzu entsprechen die Korperfarben den häufig auch als Durchsichtsfarben bezeichneten Farben, wie man sie speziell bei Betrachtung eines gegen das Licht oder gegen einen weißen Hintergrund gehaltenen Kórpers wahrnimmt.

Die nähere experimentelle Charakterisierung dieser zwei Farbarten, wie sie zum ersten Male wohl von W. Haidinger (1852) versucht wurde, ergibt folgende Verschiedenheiten[1]), wobei die etwas kompliziertere Frage ihrer verschiedenen Entstehung zuletzt besprochen werden möge:

a) Farbiger Glanz. Der sinnfalligste Unterschied zwischen Körper- und Oberflachenfarben ist vielleicht das Vorhandensein des „farbigen Glanzes“ (Oberflachenglanzes, Me-

[1]) Eine kurze Diskussion dieser zwei wichtigen Klassen von Farbphänomenen erscheint dem Verfasser auch hier nicht uberflussig, insofern als einerseits die Lehrbucher diese Frage meist sehr kurz, z. T. auch ungenau behandeln, andrerseits aber eine moglichst klare Begriffsbestimmung dieser zwei Farbarten von großter Wichtigkeit ist fur das Verstandnis der Farbvariationen in dispersen Systemen. Sodann kann man aus neueren und neuesten Publikationen entnehmen, daß diese Unterschiede und ihre Konsequenzen keineswegs z. B. allen Chemikern und Physikochemikern vollkommen gelaufig sind, so daß etwa bei der Angabe der Farben fester organischer (und anorganischer) Farbstoffe sehr oft jede Auskunft darüber fehlt, ob es sich um Oberflächenfarbe oder um Korperfarbe handelt. Je hoher dispers dabei in betreffenden Pulver Niederschlage usw sind, je großer also ihre absolute und spezifische Oberflache ist, um so wichtiger wird die scharfe Kennzeichnung von Oberflachen- und Körperfarben. Eine solche Unterscheidung ist aber sehr wichtig, da diese zwei Farben an ein und demselben Stoff auftreten konnen und dabei in der Regel maximal verschieden, namlich einander komplementar sind, s. w. u. im Text Weiteres uber Korper- und Oberflachenfarben siehe auch W. von Bezold, Die Farbenlehre, Braunschweig 1874; E. Brucke, Physiologie der Farben usw. 2 Aufl Leipzig 1887; B. Walter, Die Oberflächen- und Schillerfarben, Braunschweig 1895; Wilh. Ostwald, Malerbriefe, Leipzig 1904 usw., ferner R. W. Wood, Physic. Rev. 14, 315 (1902).

tallglanzes) bei letzteren. Es ist bekannt, daß auch farblose Stoffe wie Glas, Diamant oder Spaltstücke von Zinkblende intensiv „glänzen" können. In diesen Fällen handelt es sich indessen um „farblosen" Glanz, eine Konsequenz totaler Reflexion infolge geeigneter Brechungsindices und Einfallswinkel. Zum Unterschied zu diesen „farblosen" Glanzerscheinungen ist aber der Glanz einer Goldplatte, eines Pyrit- oder eines Fuchsinkristalles dazu noch „farbig"[1])

Nun können mehrere Fälle angeführt werden, in denen Systeme mit Körperfarben ebenfalls farbiges Licht reflektieren, und es fragt sich, in welcher Weise diese Fälle von solchen typischer Oberflächenfarben unterschieden werden können.

Zunächst reflektiert eine auf weißem Hintergrund liegende rote Bleiglasplatte ebenfalls rotes Licht; desgleichen sind die Farben aller mit „Lasurfarben" hergestellten Gemälde Reflexionsfarben. Diese Farben entstehen bekanntlich dadurch, daß das Licht die Körperfarbe besitzende Schicht durchdringt, vom Hintergrunde reflektiert wird, die Farbschicht ein zweites Mal durchdringt und dann erst ins Auge gelangt. Man sieht diese Farben jedoch nicht mehr, falls man einen dunklen Hintergrund, z. B. schwarzes Papier, wählt, und durch senkrechte Betrachtung event. Abblendung den Einfluß seitlich eindringenden Lichtes ausschaltet. Im Gegensatz zu den echten Oberflächenfarben sind also derartige farbige Reflexionen nur auf hellen Hintergründen möglich, während umgekehrt echte Oberflächenfarben auf dunkelm Hintergrund am deutlichsten erscheinen.

Eine mit der geschilderten Form verwandte Art farbigen Glanzes zeigen farbige Gegenstände z. B. Papiere, Gemälde etc., die mit einer Schicht von glänzendem Eiweiß, Leim (Glanzpapiere) oder mit Lacken etc. überstrichen worden sind (Firnissen von Gemälden, Lackieren, Glasieren etc.). Hier handelt es sich indessen offenkundig um zusammengesetzte Farbsysteme mit kombinierten optischen Effekten, nicht um

---

1) Streng genommen findet auch bei jeder Reflexion an farblosen Körpern, wie bereits oben erörtert, eine gewisse chromatische Zerlegung statt infolge der Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Wellenlänge. Praktisch ist diese Chromolyse aber vielfach ganz zu vernachlässigen.

Farben, die man einem einheitlichen Körper zuschreiben kann. Der Glanz entsteht additiv erst durch Kombination des nicht glänzenden Papieres mit der stark unzersetztes Licht reflektierenden Deckschicht. In gewissem Sinne reciproke, zusammengesetzte Farberscheinungen mit farbigem Glanz zeigen z. B. Spiegel aus farblosem Metall, die mit einer durchsichtigen farbigen Lackschicht uberzogen sind, oder, um ein technisches Beispiel zu bringen, kleine derartige Metallpartikel (z. B. Aluminiumpulver), die in Farblacken aufgeschwemmt sind, welch letzte durchsichtig d. h. mit Korperfarben eintrocknen (technische Bronzefarben). In diesen Fallen handelt es sich ebenfalls um „kombinatorische Reflexionsfarben", zusammengesetzt aus Phasen mit Körperfarben und solchen mit starkem allgemeinen Reflexionsvermogen, nicht jedoch um echte Oberflächenfarben eines einheitlichen Stoffes. Die sicherste experimentelle Unterscheidung dieser „unechten" Erscheinungen des farbigen Glanzes von dem farbigen Glanz echter Oberflachenfarben wird ermöglicht, falls der zu untersuchende Korper zerbrochen werden kann. Ein glasierter Ziegel zeigt auf der Bruchfläche keinen farbigen Glanz, wahrend ein Stück Gold oder ein Fuchsinkristall auf jeder Bruchfläche dieselbe Erscheinung gibt wie auf der ursprunglichen (W. Haidinger)[1]).

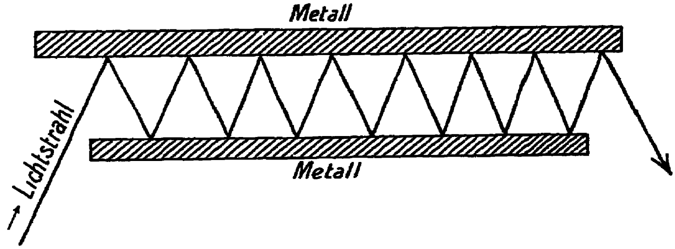
In manchen Fallen scheinen nun Stoffe, für welche Oberflachenfarben als charakteristisch angesehen werden, nur farblosen Glanz zu zeigen: z. B poliertes Silber oder Platin. Sehen wir ab vom ultraroten und ultravioletten Teile des Spektrums, in denen auch diese Metalle ohne weiteres selektiven oder „farbigen" Glanz zeigen, so muß zunachst daran erinnert werden, daß jeder Stoff mit Oberflachenfarbe (ebenso wie ein solcher mit Körperfarbe unter geeigneten Bedingungen) neben farbigem auch unzerlegtes, weißes Licht reflektiert. Bei Metallen, wie Silber und Platin etc., ist dieser unzerlegt reflektierte Lichtanteil nun sehr erheblich, um so großer, je besser poliert diese Stoffe sind. Wie indessen schon vor

---

[1]) Unter Berucksichtigung von Dichroismus (Abhängigkeit der Farbe von den optischen Achsen) bei Kristallen, von den Farbvariationen, die infolge oberflachlicher Oxydation zwischen alten und frischen Bruchflachen bestehen können usw.

100 Jahren B. Prévost[1]) in einer sehr bemerkenswerten Arbeit gezeigt hat, lassen auch Metalle wie Silber eine deutliche Farbe erkennen, falls man den neben der eigentlichen Oberflächenfarbe mitgespiegelten Anteil unzerlegten Lichtes ausschaltet resp. verringert. Es gelingt dies z. B. dadurch, daß man ein und denselben Lichtstrahl mehrmals an demselben Metall reflektieren läßt, indem man ihn etwa nach Art der beistehend abgebildeten Versuchsanordnung (Fig. 121) zwischen zwei Platten hin und hergehen läßt. Bei jeder folgenden Reflexion wird hierbei der Bruchteil des farbig zerlegten Lichtes größer, der des unzerlegten geringer. Es ergibt sich auf

Fig. 121.



diese Weise, daß die Oberflachenfarbe des Goldes tief rotorange, diejenige des Silbers gelb bis orange, die des Kupfers purpurrot usw. ist. „Es gibt in Wahrheit weder ein weißes noch ein graues Metall; alle diejenigen, denen man diese Farbe zuzuschreiben pflegt, zuweilen mit dem Beiwort: mit blaulichem oder rotlichem Ton — haben eine eigene, lebhafte und entschiedene Farbe" (B. Prévost, l. c. 440)

Man muß also zur optimalen Erkennung der „wahren" Oberflächenfarbe derartiger Stoffe das unzerlegte weiße Licht moglichst auszuschalten resp. ebenfalls zu zerlegen suchen. Teilweise gelingt dies schon dadurch, daß man konkave Oberflachen an Bruchstucken, Hohlungen, Einschnitten, Kerben, Lochern etc. beobachtet, in denen augenscheinlich eine mehrfache Spiegelung und damit eine weitgehendere Zerlegung des weißen Lichtes stattfindet als an konvexen Flachen. In der Tat ist es eine alte, zu künstlerischen Zwecken vielfach

[1]) B. Prévost, Ann. chem. phys. (II) 4, 192, 436 (1817

angewandte Erfahrung, daß Kupfer- oder Goldkelche innen viel lebhafter gefärbt sind als außen, und Analoges gilt bei getriebenen Metallarbeiten fur konkave Verzierungen, verglichen mit konvexen[1]).

b) Einfluß von Blick- oder Beleuchtungswinkel. Ein weiterer Unterschied zwischen Körper- und Oberflächenfarben besteht darin, daß erstere in der Regel unverandert bleiben, wenn man statt senkrecht schief auf sie blickt resp. schiefe Beleuchtung anwendet, während letztere ihre Nuance unter Umständen sehr stark verändern konnen. Eine rote Bleiglasplatte bleibt rot bei jeder Blick- oder Beleuchtungsrichtung[2]). Im Gegensatz hierzu wird z. B. eine Zinkplatte bei schräger Betrachtung bläulich, eine Nickelplatte gelblich, und Eisen ist bei senkrechter Reflexion rötlich, bei schrager dagegen bläulich (B. Walter)[3]). Besonders stark ist diese Veränderlichkeit der Farbe mit dem Einfallswinkel bei organischen Farbstoffen, den eigentlichen „Schillerstoffen“. Indigo auf Glas gerieben und durch dasselbe betrachtet, sieht, wie schon W. Haidinger (1852) fand, blau aus bei kleineren Einfallswinkeln, rot bei größeren. Fuchsinkristallflachen (in Luft) sehen bei senkrechter Betrachtung gelblichgrun aus, ihr Reflexionsmaximum liegt bei der Fraunhoferschen Linie E. Bei schrager Betrachtung erscheinen sie dagegen bläulichgrun, ihr Reflexionsmaximum liegt bei der Linie F. Analog sieht Diamantgrun G bei senkrechter Betrachtung

---

[1]) Siehe B. Prévost, l. c S 440, E. Brucke, Physiol d. Farben, l c. S. 118, über Metallglanz im allgemeinen siehe auch E Brücke, Sitz. Ak. Wiss. Wien, Math nat. Abt. 53, 177; ferner W. Haidinger, Poggend. Ann. 91, 599 (1854); daselbst ein langeres Zitat von Dowe uber Metallglanz.

[2]) Ausgenommen sind hier Systeme mit Korperfarben, die abnorm starken Poikilochroismus zeigen, so daß durch eine schiefe Beleuchtung z. B. eine großere Schichtdicke durchlaufen und damit eine andere Körperfarbe erhalten wird — und ferner Kristalle mit Dichroismus, bei denen also die Farben mit der optischen Achse des Kristalles variieren. Uber den Zusammenhang zwischen Dichroismus und Oberflachenfarben sowie ihre Unterscheidungen siehe weiter unten in diesem Abschnitt.

[3]) B Walter, l. c. S. 37: siehe auch W Rosenberg, Z. f. physik. u. math. Unterr. 1889, Nr. 6 (zit. nach O. D. Chwolson, Lehrb. II, S. 526).

orangerot aus (Reflexionsmaximum bei der Linie C); bei schräger Betrachtung jedoch gelb (Reflexionsmaximum bei der Linie D)[1]. Nach B. Walter besteht dabei die Regel, daß sich die Oberflächenfarbe bei Vergrößerung des Einfallswinkels (bis zu einem rechten) im spektralen Sinne von Rot nach Violett, d. h. von längeren zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. In der Tat zeigen die zuletzt angeführten zwei Beispiele organischer Farbstoffe die Angemessenheit derselben für diese Fälle; dagegen stimmt die Regel anscheinend nicht für Indigo und Eisen, die sich gerade umgekehrt verhalten, desgleichen nicht für konzentrierte Fluoresceinlösungen, bei denen ebenfalls mit wachsendem Einfallswinkel ein Farbübergang blauviolett → rot → an ihrer Begrenzungsfläche zu dicken Glaswänden beobachtet werden kann. Indessen handelt es sich in letzteren Fällen um sprungweise Farbänderungen resp. um den Wechsel der zwei äußersten Spektralfarben, derart, daß das Oberflächenspektrum durch das Ultraviolette und Ultrarote hindurchgeht und physiologisch erst wieder wirksam wird im Roten. Es handelt sich also nur um einen scheinbaren Widerspruch zu der Walterschen Regel; in wirklichem Gegensatz zu ihr stände etwa die Verschiebung von Blau über Grün nach Gelb bei zunehmendem Einfallswinkel.

c) Einfluß des Brechungsvermögens des angrenzenden Mediums. Eine Körperfarbe bleibt ungeändert, wenn man sie statt durch die Luft durch ein isotropes planparalleles Medium von beliebigem Brechungskoeffizienten betrachtet. Bleiglas bleibt rot durchsichtig hinter Glas, Wasser, Schwefelkohlenstoff usw. Im Gegensatz hierzu ändern sich Oberflächenfarben unter Umständen äußerst stark bei Variation des angrenzenden Mediums. So verhalten sich die von Gold in Luft reflektierten Lichtmengen im Rot, Grün und Violett wie 919 · 722 : 313, die von Gold in Kronglas als angrenzendes Medium reflektierten Lichtmengen für die gleichen Farben jedoch wie 946 : 810 : 411[2]; es wird im letzteren Falle

---

[1] Diese Beispiele sind besonders ausführlich untersucht worden von B. Walter, l. c. S. 62; daselbst Näheres über die quantitative Bestimmungs- und Berechnungsmethode.

[2] B. Walter, l. c. S. 40.

also relativ mehr violettes und grünes Licht reflektiert als im ersteren, das Gold sieht durch Kronglas also grünlicher aus als durch Luft. Besonders groß ist diese Abhängigkeit wiederum bei organischen Farbstoffen. Diamantgrün zeigt an Luft eine rote, an Kronglas eine fast reingelbe, am Diamanten eine grüngelbe Oberflächenfarbe; Fuchsin (fest) zeigt die entsprechenden Variationen: gelbgrün → blaugrün → blau. Bei organischen Farbstoffen besteht nach B. Walter die Regel, daß die Oberflächenfarbe sich mit Zunahme des Brechungsindex des angrenzenden Mediums im spektralen Sinne von Rot nach Blau, von längeren nach kürzeren Wellenlängen verschiebt, wie dies die genannten Beispiele zeigen[1]). Für Metalle läßt sich nach B. Walter eine entsprechend einfache Regel nicht geben[2]). Im allgemeinen entspricht also auch eine Vergrößerung des Brechungsvermögens des angrenzenden Mediums einer Vergrößerung des Einfallswinkels.

d) Polarisation der Oberflächenfarben. Ein besonders wichtiger Unterschied zwischen Körper- und Oberflächenfarben besteht nach W. Haidinger[3]) darin, daß erstere nicht polarisiert sind, während letztere stets Polarisation, und zwar, wie schon von D. Brewster[4]) (1830) gefunden wurde, elliptische Polarisation zeigen[5]). Ausgenommen sind hierbei senkrechter und streifender Einfall des Lichtes, bei dem das reflektierte Licht linear polarisiert bleibt Streng genommen zeigen nun auch Objekte mit Körperfarben z. B. ein Stück rotes Bleiglas, speziell bei Betrachtung gegen einen hellen Hintergrund, lineare Polarisation, da bekanntlich bei jeder Reflexion eine teilweise Polarisation erfolgt. Es sind also in den Fällen, in welchen eine Durchsicht des zu

---

[1]) B. Walter, l. c S 59 usw

[2]) B. Walter, l. c. S. 39.

[3]) W. Haidinger, Sitz.-Ber Ak Wiss. Wien, Math. nat. Kl. 8, 97 (1852).

[4]) D. Brewster, Phil Trans. 1830, 291; Poggendorfs Ann. 21, 219 (1830); siehe ferner W. Haidinger, l. c; G. Stokes, Poggendorfs Ann. 91, 300 (1854) usw.

[5]) Über die experimentellen Kennzeichen elliptischer Polarisation siehe S. 211. Ausführlichere Angaben über elliptische Polarisation speziell an Farbstoffen und Literatur siehe A. Pfluger in Kaysers Handb. d. Spektr. 3, 509ff. (1908).

untersuchenden Objektes mit Körperfarbe gegen die beleuchtende Lichtquelle nicht möglich ist, scharf die Methoden zur Unterscheidung von partieller linearer Polarisation und elliptischer anzuwenden (siehe S. 211).

Eine Konsequenz des Vorhandenseins elliptischer Polarisation bei Objekten mit Oberflächenfarbe ist die Tatsache, daß diese Farben variieren müssen je nachdem ob man die Objekte mit senkrecht oder parallel zur Einfallsebene polarisiertem Lichte beleuchtet, m. a. W., je nach der Stellung des Nicols, wenn man die Oberflächenfarben selbst durch ein Polariskop betrachtet (Haidingersche Lupe)[1]. So verhalten sich beim Gold je nach der Polarisationsart des einfallenden Lichtes die reflektierten Mengen nach B. Walter[2]) zueinander wie:

	Rot	Grün		Violett
[illegible]	966	883	:	633
⊥	861	638	:	185

Das Gold muß also in senkrecht polarisiertem Licht viel roter aussehen, resp. viel weniger Grün und Violett aussenden als in parallel polarisiertem. Beim Eisen sind die entsprechenden Werte:

	Rot		Indigo
[illegible]	892	·	888
⊥	264	·	333

In parallel pol. Licht ist Eisen also rötlich, in senkrecht pol. dagegen bläulich; es entspricht in diesem Falle die Farbe im p. p. Lichte der Farbe im unpolarisierten bei senkrechter Betrachtung, die Farbe im s. p. Lichte derjenigen im unpol. Lichte bei schräger Betrachtung usw. Analoge zahlreiche Beispiele bei anorganischen und organischen Farbstoffen sind von W. Haidinger (l. c.), B. Walter (l. c) usw. beschrieben worden. Hinzu kommt, daß bei elliptischer Polarisation natürlich auch die Farben im polarisierten Licht variieren mit dem Einfallswinkel So sieht Fuchsin (fest, in Luft) nach B. Walter in p. p Licht bei kleinen Ein-

---

1) Schon die Betrachtung mit einem gewöhnlichen Nicol genügt vielfach; s. a. B. Walter, l. c. S. 37.

2) B. Walter, l. c. S. 36.

fallswinkeln gelbgrun aus und wird mit zunehmenden Winkelwerten immer gelblicher und heller. Im s. p. Licht ist die Farbe bei senkrechter Betrachtung ebenfalls gelbgrün, wird jedoch bei 50° bläulich, bei 60° blaugrun, bei 70° fast rein blau, zwischen 70° und 80° hell violett und von ca. 85° weiß[1]).

Nun existiert bei Kristallen und überhaupt doppeltbrechenden Systemen die unter Di- resp. Pleochroismus bekannte mehrfache Körperfarbung, die je nach der Richtung zur optischen Achse des Kristalles variiert. Auch diese Färbungen sind bekanntlich polarisiert (wie jeder doppelt gebrochene Strahl), und ändern ihre Helligkeit im Polariskop, nicht jedoch ihre Farbe, da ihre Polarisation im Gegensatz zu der von Kristallen mit Oberflächenfarbe eine lineare ist[2]). Handelt es sich nun um Kristalle mit Oberflächenfarben (wie bei vielen organischen Farbstoffen), so kann in gewissem Sinne eine Kombination beider Erscheinungen eintreten, insofern als hier die Größe der Elliptizitat der Polarisation und damit die Verschiedenartigkeit der Farbungen in verschieden polarisiertem Licht variieren kann je nach der Stellung der Polarisationsebene zur optischen Achse des Kristalles. Es werden also bei der Analyse eines einzelnen Kristalls nicht alle Flachen eines Kristalles dieselben Farbvariationen zu zeigen brauchen (Naheres siehe die von A Pflüger in Kaysers Handb. d. Spektr. 3, 509 ff. zit. Literatur). —

Zusammenfassend lassen sich die Hauptkennzeichen und experimentellen Unterschiede von Korper- und Oberflachenfarben vielleicht folgendermaßen darstellen:

---

[1]) Da in der Malerei Deckfarben den Oberflachenfarben, Lasurfarben den Korperfarben entsprechen, so ware vielleicht fur „ikonographische" Zwecke eine polarimetrische Betrachtung und Untersuchung von Gemälden nicht ohne Interesse.

[2]) Bei der experimentellen Unterscheidung ist darauf zu achten, daß nicht linear polarisiertes Licht, das auf die Kristallflache fallt und von ihr reflektiert wird, in den Analysator gelangt, da nach J. Airy auch in diesem Fall elliptische Polarisation eintritt. Man verwendet also vorteilhafter nicht primar pol. Licht zur Untersuchung dieser Farben, sondern analysiert das von den mit unpol. Lichte bestrahlten Objekten ausgesandte Licht.

Korperfarben.	Oberflächenfarben.
Besonders deutlich bei Durchsicht oder auf weißem Hintergrund,	Besonders deutlich bei Aufsicht oder auf dunklem Hintergrund;
Glanz farblos oder fehlend (bei einheitlichen Systemen).	Glanz vorhanden und farbig, besonders auch an Bruchflachen spez. konkaven Flächen; Farbe event. erst bei mehrmaliger Reflexion deutlich (Metalle);
Unabhangig vom Blick- oder Beleuchtungswinkel (ausgenommen Korper mit abnorm starkem Poikilochroismus oder mit Pleochroismus: Kristalle usw.; in letzterem Fall abhangig von der Richtung zu den optischen Achsen),	Abhangig vom Blick- oder Beleuchtungswinkel, im allg. (Metalle, org. Farbstoffe) spektrale Verschiebung der O.-F. mit zunehmendem Einfallswinkel (bis zu 90°) von Rot nach Violett (Waltersche Regel);
Unabhängig vom Brechungsvermogen des angrenzenden Medium,	Abhangig vom Brechungsvermögen des angrenzenden Medium, im allg. (spez. organ Farbstoffe) spektrale Verschiebung mit zunehmendem Brechungsvermogen des angrenzenden Medium von Rot nach Violett (Waltersche Regel),
Bei Durchsicht nicht, bei Reflexion linear polarisiert, Farben beim Drehen des Nicols verschieden hell, aber nicht qualitativ verschieden	Stets polarisiert und zwar elliptisch, ausgenommen senkrechter und streifender Einfall, Farben beim Drehen des Nicols nicht nur verschieden hell, sondern auch qualitativ verschieden, desgl bei Variation des Einfallswinkels des Lichtes

Uber Methoden zur Erkennung von Oberflächen- und Korperfarben disperser Systeme siehe auch weiter unten Abschnitt 7

3. Beziehungen zwischen Oberflächenfarben und andern optischen Eigenschaften: Gesetze von W. Haidinger, G. Stokes und A. Kundt.

Die nahere Untersuchung von Korpern mit Oberflachenfarben hat nun eine Reihe weiterer Ergebnisse gezeitigt, die insbesondere eine Verknüpfung dieser Erscheinungen mit andern optischen Eigenschaften der betreffenden Systeme gestattet.

In mehrfacher Hinsicht besonders wichtig erscheint zu-

nächst der Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Körperfarben. Es ist bekannt, daß auch Stoffe mit den ausgesprochensten Oberflächenfarben wie etwa Metalle ebenfalls event. sogar gleichzeitig Korperfarben zeigen können. Blattgold z. B. hat gelbliche oder rotlichgelbe Oberflächenfarbe und grune Körper- oder Durchsichtsfarbe; auf einer matten Glasplatte zerrieben zeigt Fuchsin grüne Oberflachen- und rote Korperfarbe[1]). Die Beispiele zeigen, daß das gleichzeitige Vorhandensein von Oberflächen- und Körperfarbe (von hinreichender Intensität) geknupft ist an kleine Schichtdicken resp. an eine disperse Beschaffenheit der Systeme; auf die Wichtigkeit dieser Erkenntnis wird w. u. noch zurückgekommen werden. Hier sei nur auf die bemerkenswerte, von W. Haidinger 1847[2]) bereits gefundene Beziehung zwischen den Qualitäten der gleichzeitig an einem Körper vorhandenen Korper- und Oberflachenfarben aufmerksam gemacht, eine Beziehung, die besagt, daß gleichzeitig an einem Körper vorhandene Oberflachen- und Korperfarben einander komplementar sind, d. h. sich zu Weiß erganzen (Haidingersches Gesetz).

Beispiele fur dies Gesetz lassen sich außerordentlich zahlreich beibringen. Von Metallen ist außer Gold (rotorange[3])

---

[1]) Tatsächlich existiert kein einziger Stoff, der nicht bei geeignet kleiner Schichtdicke durchsichtig und farbig wird resp. auch im sichtbaren Spektrum Korperfarbe zeigt. So wird Kohle durch kolloide Zerteilung z. B. bei elektrischer Zerstäubung braunlich, gelblich oder grunlich durchsichtig, und ebenfalls nimmt bekanntlich z B chinesische Tusche bei weitgehender Verdunnung eine ahnliche Farbung an Gold wird nach G Quincke (Poggend. Ann. 129, 183 (1866) bei 0.16 μ, Platin bei 0.4 μ, Silber bei 0 09, nach andern Messungen bei 0.112 μ durchlassig fur senkrecht auffallende Strahlen. Naturlich mussen diese Zahlen variieren mit der (nicht angegebenen) Intensitat des Lichtes. Von einigem Interesse ware auch die Untersuchung der Durchlassigkeit des Magnetits ($FeFe_2O_4$), das nach den Angaben der Mineralogen ganz besonders lichtundurchlassig sein soll (siehe z. B Naumann-Zirkel, Lehrb. 14. Aufl. 1901, S 518).

[2]) Siehe die zusammenfassende Arbeit von W. Haidinger, Ber. Ak. Wiss. Wien, Math. nat. Kl. 8, 97 (1852); daselbst ausfuhrliche Angaben früherer Arbeiten desselben Autors.

[3]) Naturlich sind hierbei die „wahren" d. h. eventuell nach mehrfacher Reflexion erhaltenen und von weißem Licht moglichst gereinigten Oberflächenfarben des kompakten Metalls zum Vergleich heranzuziehen, desgleichen aber auch die größten Schichtdicken, bei

— blaugrün) zu nennen; Silber (Oberflächenfarbe: gelb bis orange, B. Prévost, Körperfarbe: „im allgemeinen blaues Licht“[1])), Kupfer (Oberflächenfarbe: hellpurpurn, B. Prévost; Körperfarbe: „grünes bis blaugrünes Licht“) usw. Von anorganischen Stoffen sind die bekanntesten Beispiele Berlinerblau (Oberflächenfarbe: kupferrot, Körperfarbe: blau) und Kaliumpermanganat (Oberflächenfarbe: gelbgrün; Körperfarbe: rotviolett). Von Mineralien, bei denen der sog. „Strich“ auf weißem Grunde in manchen Fällen[2]) die Körperfarbe ergibt, sei genannt z. B. der Molybdänglanz (MoS_2), der in massiven Stücken „rötlich bleigraue“ Oberflächenfarbe, dagegen auf Porzellan einen „grünlichen“ Strich hat und ebenfalls, in ganz dünnen Lamellen lauchgrün durchscheinend ist“[3]). Am zahlreichsten finden sich derartige Beispiele bei organischen Farbstoffen Außer Fuchsin (O.: grün, K. rot) seien genannt Indigo (O.: kupferrot, K.: indigoblau), ferner kristallisiertes Helianthin (Oberflächenfarbe „azoid“: violett; Körperfarbe bei dünnen Kristallsplittern, bei Pulvern und in Lösung „chinoid“: orange)[4]) usw.

Von W. Haidinger ist besonderer Wert darauf gelegt worden, die Gültigkeit dieses Gesetzes für alle Spektralfarben nachzuweisen, in der Tat beschreibt er ausführlich ca. 30 anorganische und organische Stoffe, deren Oberflächen- und

---

denen der betreffende Stoff gerade durchsichtig und farbig wird Wie später gezeigt wird, sind auch Stoffe mit Oberflächenfarben poikilochroitisch, d. h ändern ihre Farbe je nach der Schichtdicke, und zwar sowohl Körper- als auch Oberflächenfarbe Der Oberflächenfarbe des kompakten Metalls entspricht aber offenbar am nächsten die Körperfarbe der dicksten eben noch durchlässigen Schicht

1) Siehe die Zusammenstellung von Durchsichtsfarben der Metalle bei H. Kayser, Handb d Spektrosk l c 3, 318ff.

2) Nur dann, wenn hierbei eine genügend feine Zerteilung gewährleistet und bei Durchsicht beobachtet wird. Ersterer Umstand hängt ab u. a von der Härte des Minerals, derjenigen der Reibfläche, von der Durchsichtigkeit ersteres usw.

3) Siehe Naumann-Zirkel, El d. Mineralogie, 14. Aufl Leipzig 1901, S 442, weitere Beispiele bei W. Haidinger, l c S 126.

4) Die Ausdrücke „azoid“ und „chinoid“ bezeichnen die angeblichen konstitutionschemischen Unterschiede, welche nach der Ansicht einiger Autoren (z. B. nach der von A. Hantzsch) diesen zweierlei Farben des Helianthins zugrunde liegen (siehe Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1537, 1913; Z. f. Elektroch. 20, 480, 1914

Körperfarben sich praktisch auf das ganze Spektrum verteilen. Streng quantitative Prüfungen desselben sind, wenigstens auf direktem Wege, anscheinend noch nicht vorgenommen worden. Zu beachten ist hierbei einmal der Einfluß des Poikilochroismus, d. h. der Farbvariationen mit der Schichtdicke, auf den bereits G. Stokes hinwies[1]), und dessen Nichtberücksichtigung gelegentlich ein Versagen des Haidingerschen Gesetzes zur Folge haben kann, ferner der besprochene Einfluß von Einfallswinkel, Brechungsvermögen des angrenzenden Mediums usw. auf die Oberflächenfarbe[2]). Nach G. Stokes soll man die Durchsichtsfarbe der dünnsten herstellbaren Schicht vergleichen mit der Oberflächenfarbe z. B des kompakten Metalls, wobei freilich außer acht gelassen wird, daß auch die Oberflächenfarbe der Metalle usw. variieren kann mit der Schichtdicke, eine Tatsache, die damals noch nicht genügend bekannt war. Man verfährt im allgemeinen wohl am zweckmäßigsten, wenn man nach dem Vorgang von W Haidinger durch Aufpolieren von Pulver auf mattgeschliffene Glas- oder Quarzwürfel (event. mit Hilfe eines Achatpistills) Präparate herstellt, die gleichzeitig Oberflächen- und Körperfarben bequem erkennen lassen, und dann die zugehörigen Farben näher zu definieren sucht (siehe Abschn. 6 dieses Paragraphen)

Eine weitere zuerst von G. Stokes (l. c.) aufgefundene wichtige Beziehung besteht zwischen Oberflächenfarben und Körperfarben in bezug auf ihre Intensität. G Stokes machte zuerst darauf aufmerksam, daß die am stärksten reflektierten Farben gleichzeitig auch am stärksten absorbiert werden. Es ist dies ein Zusammenhang, der auf den ersten Blick ziemlich merkwürdig erscheint, es liegt nahe zu schließen, daß nicht die von der Oberfläche reflektierten Strahlen, sondern gerade die ihnen komplementären besonders stark absorbiert würden. Untersucht man jedoch, wie A Kundt[3]) ausführte, „das durch einen Körper mit Oberflächenfarbe hindurchgehende Licht prismatisch, so findet man, daß die Verdunklung gewisser Stellen schnell zunimmt mit der Dicke der

---

1) G. Stokes, Phil. Mag 6, 393 (1853); Poggend Ann 21, 219 (1830).

2) Siehe über den Einfluß dieser Faktoren B. Walter, l. c. S. 42ff.

3) A. Kundt, Poggend. Ann. 143, 263 (1871).

durchstrahlten Schicht. Man findet, daß die Körper für die Strahlen, die sie stark reflektieren, die also schon dadurch in geringerer Intensität in den Korper gelangen, einen ziemlich beträchtlichen Absorptionskoeffizienten haben und zwar nur für diese Strahlen.“ Das bekannteste näher untersuchte Beispiel für diesen Zusammenhang ist das Kaliumpermanganat. Hier konnte G. Stokes[1]) zeigen, daß den fünf von ihm beobachteten Absorptionsstreifen der Körperfarbe nicht nur der Kristalle, sondern auch der verdünnten Lösung in der Tat 4—5 helle Streifen im Reflexionsspektrum, d. h. in der Oberflächenfarbe, entsprechen. Zeigen, wie im vorigen Falle, die Losungen eines Stoffes dieselbe Körperfarbe wie die festen Kristalle, so erscheint übrigens der geschilderte Zusammenhang plausibel, da offenbar bei einer rotvioletten Lösung grüne, d. h. die der Oberflächenfarbe gleichen Strahlen absorbiert werden müssen. —

Von A. Kundt[2]) sind schließlich noch zwei weitere wichtige Beziehungen zwischen Oberflächenfarben und andern optischen Eigenschaften der betreffenden Körper aufgefunden worden. Zunachst zeigte er, daß alle Stoffe mit Oberflächenfarben auch anomale Dispersion haben, d. h. daß bei ihnen der Brechungskoeffizient nicht stetig kleiner wurde mit zunehmender Wellenlange. Vielmehr nimmt bei diesen Stoffen (Fuchsin, Cyanin, Kaliumpermanganat usw.) „die Brechung, wenn man sich von der langwelligen Seite des Spektrums dem Absorptionsstreifen nahert, außerordentlich schnell zu, nahert man sich von der Seite der kurzeren Wellenlangen, so nimmt die Brechung außerordentlich stark ab, und zwar so, daß Strahlen von großerer Wellenlange starker abgelenkt sind als Strahlen kleinerer.“ Nahere Angaben finden sich in Kap. 7 dieses Buches. Zu erwahnen ist noch, daß dieser Schluß nicht ohne weiteres umgekehrt werden darf, insofern als nicht alle Körper mit anomaler Dispersion starke Oberflachenfarben zu zeigen brauchen, wie dies z. B. blaues Kobaltglas nach A Kundt demonstriert.

---

[1]) G. Stokes, l. c Siehe auch E. Wiedemann, Poggend Ann. 151, 1 (1874).

[2]) A. Kundt, Poggend. Ann. 142, 163 (1871); 143, 149, 259 (1871); 144, 128 (1871); 145, 67 (1872) usw.

Weiterhin konnte A. Kundt feststellen, daß bei den meisten festen Stoffen (Kristallen) mit Oberflachenfarbe und anomaler Dispersion auch Dichroismus (Verschiedenheit der Farben je nach der optischen Achse resp. dem Einfallswinkel) vorhanden ist. Allerdings handelt es sich auch hier nicht um einen umkehrbaren Schluß, da z. B. das deutlich anomal dispergierende Kobaltglas keinen deutlichen Dichroismus zeigt, und da man weiterhin von einem Dichroismus von Losungen, d. h. isotropen Systemen nicht sprechen kann. Bei letzteren, die wie erwähnt, durchaus Oberflächenfarben zeigen konnen tritt an Stelle des Di- resp. Pleochronismus die oben erorterte Abhängigkeit der Oberflachenfarbe vom Einfallswinkel, fernerhin aber in manchen Fallen ein Poikilochroismus der Korperfarbe, der bei stark aniso-dimensionaler Gestalt der Teilchen unter Umstanden auch an einem einzigen Teilchen zu Farbverschiedenheiten bei Variation der Blickrichtung führen kann[1]).

4. *Zur Theorie der Oberflächenfarben; Analytisches.*

Versucht man die in den vorangehenden beiden Abschnitten geschilderten Eigentumlichkeiten der Oberflächenfarben theoretisch zu verknupfen, so ist ein solches Unternehmen im Wesentlichen gleichbedeutend mit dem Versuch, die Entstehung der Oberflächenfarben zu schildern. Es muß nun hervorgehoben werden, daß eine eindeutige Theorie der Entstehung der Oberflachenfarben und damit die deduktive Ableitung ihrer Gesetzmaßigkeiten zur Zeit ein nur in den allerersten Anfangen angegriffenes Problem ist. Ein jeder Versuch nämlich, die Eigenarten der Oberflachenfarben synthetisch untereinander sowie mit andern optischen Eigenschaften zu verknupfen, um umgekehrt dann in deduktiver Weise die Gesetzmaßigkeiten ihrer Entstehung zu folgern, muß notwendigerweise zuruckgreifen auf die theoretischen Vorstellungen, die wir uns uberhaupt — auch in normalen Fällen — über das Zustandekommen von Absorption, Reflexion und Dispersion in einem Korper machen. Die Grunde fur das gleichzeitige Auftreten abnorm starker selektiver Reflexion,

[1]) Ein stark poikilochroitisches nadelförmiges Teilchen kann z. B. in seiner Längsachse anders gefärbt erscheinen als in seinen kürzeren Dimensionen, ohne daß es darum kristallinisch sein müßte.

Extinktion und anomaler Dispersion müssen sich ergeben aus unsern Kenntnissen oder Vermutungen über die allgemeinsten Veränderungen, die ein Lichtstrahl überhaupt erfährt, wenn er aus einem Medium in ein anderes übergeht. Es kann nicht gesagt werden, daß irgendeine „Lichttheorie", auch nicht die noch in völligem Fluß befindlichen elektromagnetischen Theorien in ihren neueren Formen, z. B. die Elektronen- und Lichtquantentheorien des Lichtes, bereits heute eine restlos überzeugende und eindeutige Vorstellung geben von dem, was passiert, wenn z. B. eine einfache selektive Absorption stattfindet. Ähnliches gilt für die Dispersion. „Die Zahl der Theorien ist Legion. Wir können aber die Bemerkung nicht unterdrücken, daß die auf eine klare und verständliche Darstellung verwendete Sorgfalt bei vielen Autoren leider nur im umgekehrten Verhältnis zu der Zahl und Länge der Abhandlungen steht. Ihr Studium ist aus diesem Grunde recht mühsam und unerfreulich" — sagt A. Pflüger, einer der ersten Kenner auf dem Gebiete der Metalloptik[1]). Über den einfachen Fall der konsumptiven Absorption des Lichtes, bei dem „also die kinetische Energie des Lichtäthers in kinetische Energie der ponderablen Materie umgewandelt wird", schreibt H. Kayser: „Wie dieser Vorgang stattfindet, ist aber unbekannt. Es ist sehr merkwürdig, daß man kaum einen Versuch findet, ihn klar zu machen, die übliche Erklärungsweise vielmehr vor den Schwierigkeiten vollständig die Augen verschließt. — Man wird daraus ersehen, daß wir von einem Verständnis dieser alltäglich zu beobachtenden Erscheinung noch weit entfernt sind, obgleich Angström und alle seine zahlreichen Nachfolger sie als ganz selbstverständlich hingestellt haben"[2]). Gilt diese Feststellung bereits für derartige verhältnismäßig einfache und viel untersuchte Erscheinungen, so können wir erst recht nicht erwarten, eine befriedigende Theorie der Oberflächenfarben vorzufinden.

Im folgenden sei zunächst auf vorwiegend phänomenologischem Wege versucht, dieser auch für die Farben disperser Systeme so überaus wichtigen Frage nach der Entste-

---

[1]) Siehe die ausgezeichnete Übersicht dieses Forschers in H. Kaysers Handb. d. Spektrosk. 4, 268 ff. (1908).

[2]) H. Kayser, Handb. l. c. 3, 4, 8 usw. — Sperrdruck von mir. Wo. O.

hung der Oberflachenfarben näherzutreten[1]). Freilich wird sich dabei ergeben, daß es leichter ist, die Entstehung der Oberflachenfarben abzugrenzen gegenuber den Bildungsweisen anderer Farben, m. a. W. zu sagen, wie sie *nicht* entstehen, als umgekehrt eine auf Grund allgemeiner lichttheoretischer Vorstellungen aufgebaute deduktive Erklarung derselben zu geben.

Zunachst sei vorausgeschickt, daß man das einen farbigen Körper treffende Licht einteilen kann in folgende Teile:

R, das *reflektierte* Licht, dieses zerfallt seinerseits in R_a, das von der „außern", „mathematischen" Oberflache, genauer von der Diskontinuitatsfläche der *Brechungswerte* reflektierte Licht, andrerseits in R_i, das von irgendwelchen „inneren" Oberflächen reflektierte Licht;

E, das *eindringende* Licht;

A, das *absorbierte* Licht; auch bei diesem können zwei Anteile unterschieden werden, das von dem *gesamten* Körper absorbierte

---

[1]) Bekanntlich wurden zuerst von A. *Cauchy* (Compt. rend. 25, 86, 1848) Formeln für die Farben von Metallen resp. uberhaupt „metallisch reflektierender" Körper entwickelt, welche ausgehend von den Polarisationserscheinungen an Metallen auch die „selektive Reflexion" zu berechnen erlauben Diese Formeln sind u. a von J *Jamin*, G *Quincke*, W. *Wernicke*, P *Drude*, B *Walter* u a gepruft und meist mit der Erfahrung ubereinstimmend gefunden worden Naheres hieruber muß in der zit. Literatur resp in den Lehrbuchern eingesehen werden Es lage nun vielleicht nahe, von vornherein und zu Beginn jeder Erklarung der Entstehung der Oberflachenfarben diese Gleichungen abzuleiten und zu diskutieren Zunachst wurde dies Verfahren einen erheblichen Aufwand mathematischer Methodik, erfordern, da „Metalloptik" anerkanntermaßen (auch von physikalischer Seite) zu den schwierigsten Kapiteln der theoretischen Physik uberhaupt gehort. Hinzu kommt noch der eigentumliche Umstand, daß z. B. A. *Cauchy* nie selbst weder eine begrifflich noch auch mathematisch genugende Ableitung seiner Formeln gegeben hat, sondern daß erst von spateren Forschern wie A. *Beer*, F. *Eisenlohr* usw. nachtraglich versucht wurde, die von A. *Cauchy* gegebenen Formeln theoretisch zu begrunden. Auch diese Begrundungen sind entweder vorwiegend mathematische Verknüpfungen oder aber außerordentlich hypothetische Betrachtungen uber die Beziehungen zwischen „Lichtather" und Molekülen usw. Sodann aber ist der Verfasser der Ansicht, daß die bisherige Theorie der Oberflächenfarben in *phanomenologischer* Hinsicht, trotz aller ihrer glanzenden rechnerischen Leistungen, noch vielfach unzureichend ist. E. *Brücke* sagt, die Metalloptik „eigne sich nicht für eine populare Darstellung". Dieser Ausspruch ist richtig aber unzureichend: sie eignet sich bisher

Licht A und das von der Oberflächenschicht, in der die Reflexion R_a stattfindet, absorbierte Licht A_a;

D, das hindurchgelassene Licht; dies zerfällt in D_k, das vom gesamten Korper hindurchgelassene Licht, und in D_a, das von der Oberflächenschicht hindurchgelassene Licht D_a.

Die Körperfarbe z. B. eines Stückes roten Bleiglases entsteht zunächst bekanntlich dadurch, daß von dem eindringenden Lichte E der grüne Anteil absorbiert wird, so daß das vom gesamten Körper hindurchgelassene Licht (D_k) nur noch aus den roten Strahlen besteht. Dies ist der Vorgang, der bei der Entstehung einer Körperfarbe quantitativ die größte Rolle spielt und damit auch qualitativ dominiert. Hinzu kommen aber noch folgende sekundäre Vorgänge. Zunächst wird ein Teil des auftreffenden Lichtes an der „mathematischen“ oder Brechungsfläche reflektiert, und zwar zum Teil unzersetzt, im vorliegenden Beispiel also als weißes Licht. Dieser Anteil variiert u. a. mit der Politur der Oberfläche, dem Ein-

---

auch noch nicht fur eine streng wissenschaftliche phänomenologische Darstellung. Es wäre z. B. ein völlig aussichtsloses Unterfangen, auch nur den Hauptetappen der Cauchyschen oder einer der neueren elektromagnetischen Theorien „eine genaue physikalische Definition“ (B. Walter, l c. S. 26) zu geben, ganz abgesehen davon, daß auch die bisherigen Theorien (einschließlich der Fresnelschen für nichtmetallische Reflexionsfarben) „noch nicht als erschopfende Darstellungen aller bekannten Reflexionserscheinungen angesehen werden konnen“ (B. Walter, l. c.). Hiermit soll beileibe nicht etwa einer Geringschatzung dieser scharfsinnigen Untersuchungen Ausdruck gegeben werden. Indessen nicht nur entsprechend dem vorwiegend phanomenologischen Charakter des vorliegenden Buches, sondern auch in der Vorstellung, vielleicht einiges Neue bieten zu konnen wurde hier die phanomenologische Darstellung der mathematischen vorgezogen, obschon natürlich im Laufe der Schilderung auch die wichtigsten Formeln von Fresnel und Cauchy herangezogen werden mussen. — Analoge Schwierigkeiten, wie sie bei der Darstellung der mehr formalen klassischen Metalloptik auftreten, haufen sich in extremer Form beim Versuch einer phänomenologischen Diskussion der neueren elektromagnetischen und Elektronentheorien der Metalloptik eines P. Drude, G. Mie usw. Im ubrigen ist das spezielle Gebiet der Metall- resp. Oberflächenfarben auch hier nur verhältnismäßig sparlich bearbeitet worden zugunsten des Gebietes der metallischen Dispersion; in der Tat ist die viel zitierte bewundernswerte Schrift von B. Walter (1895) die einzige etwas allgemeinere und zusammenfassende Arbeit, in welcher der Schwerpunkt auf den hier interessierenden Gegenstand gelegt wird.

fallswinkel, dem Brechungsunterschied usw. Neben diesem unzersetzt reflektierten Anteil R_a wird aber auch ein Teil des eindringenden Lichtes reflektiert (R_i), sei es an der Rückseite des farbigen Körpers (z. B. bei einer auf weißem Papier liegenden farbigen Glasplatte), sei es an inneren Oberflächen (wie in einem getrübten System), oder sei es endlich innerhalb der Oberflächenschicht, welche zuerst von dem auftreffenden Lichte durchlaufen wird. [Daß bei jedem farbigen Körper ein Teil der reflektierten Strahlen nicht von der mathematischen Oberfläche, sondern aus der unmittelbar darunter liegenden Schicht stammt, kann als Tatsache angesehen werden: „Hier sei nur noch erwähnt, daß mit jeder Reflexion auch ein Eindringen der Energie in das reflektierende Medium verbunden ist, die ihrerseits von den Trennungsschichten („Oberflächenschicht") nach außen zurückkehrend, sich mit der oberflächlich reflektierten Energie mischt"[1]). Es wird weiter unten hierauf zurückgekommen werden.] Im vorliegenden Beispiele sind nun diese aus dem Innern des Körpers reflektierten Anteile ebenfalls rot; man denke an eine auf weißem Papier liegende Bleiglasplatte oder an ein Aquarellgemälde, bei denen ja nur reflektiertes Licht zur Beobachtung gelangt. Es ist also auch das aus der Oberflächenschicht reflektierte Licht (R_a) von derselben Farbe wie das durchgehende Licht D, mithin auch das gesamte reflektierte Licht (R) rot gefärbt, wennschon sehr viel schwächer durch die Einmischung des unzerlegt reflektierten Lichtes.

Als Beispiel für die Entstehung von Oberflächenfarben wählen wir metallisches Gold. Sehen wir von dem Falle streifender Beleuchtung oder Betrachtung ab, in dem eine Goldplatte bekanntlich weiß erscheint[2]), so zeigt das Metall eine rotgelbe Farbe.

Nun können wir uns an das in § 18 usw. über die Eigenart metallischer Absorption Gesagte erinnern, aus dem hervorging, daß in ganz dünnen Schichten ein Metall sich allgemein sehr ähnlich verhält wie ein nichtmetallisches Objekt

[1]) L. Pfaundler in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, II, 1, 578.

[2]) Siehe J. Jamin, Ann. Chim. et Phys (III) 22, 311, 1847, Poggend. Ann. 74, 528 (1848); ferner z. B. E. Brücke, Physiologie d. Farben, 2. Aufl. Leipzig, 1887, S. 117.

mit Körperfarbe. Dünne Metallschichten sind durchsichtig, zeigen Durchsichtsfarbe, gehorchen dem Beerschen Gesetz usw. Wir könnten daher die Oberflächenfarben eines Metalles zurückzuführen versuchen auf die Körperfarben äußerst dünner Schichten, wobei indessen diese Schichten und ihre Farben nicht etwa mit den Newtonschen Schichten und Interferenzfarben zu verwechseln sind, wie dies häufig geschehen ist. [Für das Auftreten letzterer Farben bei Reflexion ist eine scharfe Begrenzung der hinteren Oberfläche der Schicht notwendig, damit Interferenz entsteht; bei einem Körper mit Oberflächenfarben ist indessen augenscheinlich eine solche hintere Grenzschicht nicht vorhanden, sondern es findet ein kontinuierlicher Übergang der Eigenschaften der Oberflächenschichten zu denen des massiven Metalls statt[1]), wie oben § 18 gezeigt wurde.]

In der Tat kann man, wie schon erwähnt, metallische Farben auf die Weise herstellen, daß man ein sog. „weißes Metall", z. B. einen Silberspiegel oder etwas Staniolpapier überzieht mit einer dünnen Schicht eines farbigen Lackes (Bronzefarben usw.). In diesen Fällen kommt die Oberflächenfarbe tatsächlich durch normale konsumptive Absorption in einer Oberflächenschicht zustande, und man könnte zu der Annahme neigen, daß auch die Farbe des Goldes usw. auf analoge Weise (durch konsumptive Absorption in der Oberflächenschicht) entstande.

Indessen zeigt ein näherer Vergleich etwa eines mit farbigem Lack überzogenen Spiegels und einer Goldscheibe doch u. a. folgenden fundamentalen Unterschied. Löst man die farbengebende Lackhaut ab und prüft ihre Durchsichtsfarbe, so erweist sich dieselbe als von derselben qualitativen Zusammensetzung wie die des reflektierten Lichtes. Bei einem roten Lack z. B. ist auch die Durchsichtsfarbe der Oberflächenschicht rot. Ganz anders verhält sich aber ein Körper mit echter Oberflächenfarbe z. B. Gold oder Fuchsin. Isoliert man bei diesen die Oberflächenschicht, praktisch gesprochen, betrachtet man dünne Schichten dieser Stoffe, welche gerade durchsichtig sind, so findet man im Gegen-

1) Ausführlicheres über die Unterschiede von Oberflächen- und Interferenzfarben dünner Blättchen siehe B. Walter, l. c. S. 84ff.

teil, daß das reflektierte Licht (R) **komplementär** gefärbt ist zum durchgehenden. Die Durchsichtsfarbe des rotgelb reflektierenden Goldes ist gerade grun, wie bekanntlich Blattgold zeigt; umgekehrt ist die Durchsichtsfarbe des grünen festen Fuchsins gerade rot usw., wie dies dem oben besprochenen Haidingerschen Gesetze entspricht. Das Haidingersche Gesetz zeigt in der Tat, daß offenbar echte Oberflächenfarben, wie sie Metalle usw. aufweisen, nicht (oder doch nicht allein) durch die naheliegende Annahme einer selektiven konsumptiven Absorption in der Oberflächenschicht erklärt werden können.

Die gewohnlich anzutreffende Erklarung fur das Zustandekommen der Oberflächenfarben beruft sich nun auf das Vorhandensein selektiver Reflexion. Wie z. B. aus Tab. 6 auf S. 68 hervorgeht wird rotes Licht von einer Goldplatte im Betrage von 92.3 %, violettes dagegen nur zu 33.1 % reflektiert. Oberflächenfarben wären in diesem Sinne also einfach selektive Reflexionsfarben. Nun ist oben (§ 20) aufmerksam gemacht worden auf die Reflexionsfarben, welche auch an farblosen Medien dadurch entstehen, daß die Intensitat des reflektierten Lichtes von dem Brechungskoeffizienten bestimmt wird (Fresnelsches Gesetz), letztere Große aber mit der Wellenlänge variiert. Diese Reflexionsfarben, wie sie z. B. der Brückeschen Theorie der Opaleszenzfarben zugrunde liegen (§ 21), werden nun theoretisch charakterisiert dadurch, daß die farbenbildenden Prozesse sich an der „mathematischen" Oberfläche des Systems, genauer an der Diskontinuitätsflache des Brechungskoeffizienten abspielen. Obschon naturlich stets ein Teil des auffallenden Lichtes auch hier aus dem Innern des Körpers heraus reflektiert wird, spielt dieser Teil keine Rolle verglichen mit dem an der „äußern" Oberfläche selektiv reflektierten Lichte (R_a). Es erhebt sich die Frage, ob die Oberflachenfarben der Metalle, Farbstoffe usw. in analoger Weise durch selektive Reflexionen der „äußern, mathematischen oder Brechungsflache" zu erklären sind.

Wie nun 1817 B. Prévost[1]) in einer interessanten, anscheinend nur wenig beachteten und heute fast unbekannten

---

[1]) B. Prévost, Ann. Chem. Phys. (II) 4, 192, 436 (1817).

Arbeit gezeigt und nachdrücklichst betont hat, handelt es sich bei der selektiven Reflexion, die zu metallischen Oberflächenfarben führt, nicht um normale „äußere“ oder „Fresnelsche“ Reflexion an der Brechungsoberfläche. Dies zeigen u. a. folgende Erscheinungen:

Je besser poliert eine Metallfläche ist, je stärker also die normale oder Fresnelsche Reflexion ist, um so schwächer ist die Farbe. In der Tat verliert ein hochpolierter Goldspiegel fast völlig seine gelbe Farbe, er wird „weiß“. Wäre die normale Reflexion für die Farbe verantwortlich, so müßte durch ihre Steigerung auch die Intensität der Farbe steigen statt umgekehrt[1]).

Entständen Oberflächenfarben durch normale Reflexion, so müßte eine nicht auf Hochglanz polierte Metallplatte bei schräger z. B. streifender Betrachtung intensiver gefärbt sein als bei senkrechter Denn eine diffus reflektierende Platte sendet (im Gegensatz zu einer polierten Platte) viel mehr Strahlen seitwärts als senkrecht aus, wie die Betrachtung der Ausstrahlung z B zweier isolierter Punkte auf der Platte und die Summierung dieser Effekte lehrt. Tatsächlich findet, wie bereits erwähnt, das Umgekehrte statt: eine Goldplatte erscheint bei streifender Betrachtung weiß Ebenso erscheint das Spiegelbild eines „weißen“ Gegenstandes, z. B. eine Silberkugel, die auf einer Goldplatte liegt, weiß bei streifender Betrachtung, gelbrot dagegen bei ungefähr senkrechtem Anschauen (B. Prévost).

Wie oben S. 72 ff ausführlich gezeigt wurde, ist das Reflexionsvermögen von Metallen experimentell stark abhängig von der Schichtdicke, eine Goldschicht von c. 5 $\mu\mu$ reflektiert praktisch überhaupt nicht mehr, und erst bei ca. 100 $\mu\mu$ wird das volle Reflexionsvermögen des kompakten Metalls erreicht. Dies ist ein direkter Beweis dafür, daß die Oberflächenfarbe nicht durch Reflexion an der Brechungsfläche zustande kommen kann, obschon gerade umgekehrt bei Metallen diese Diskontinuität besonders steil ist, da nach S. 71 der Brechungskoeffizient stark zunimmt mit abnehmender Schichtdicke (innerhalb der experimentell zugänglichen Schichtdicke[2])).

---

1) Siehe W. Haidinger, Poggend. Ann. 91, 600 (1854), O. D. Chwolson, Lehrb. l. c. S. 526.

2) Man kann aus Kontinuitätsgründen folgern, daß ähnlich wie

Es ergibt sich hieraus, daß die Oberflächenfarben nicht in der Art und Weise der Fresnelschen Reflexionsfarben entstehen können. Wir müssen vielmehr von einer „innern" Reflexion sprechen, d. h. von einer Reflexion, die erst nach (doppeltem) Durchlaufen einer Oberflächenschicht von physischen Dimensionen eintritt. Von B. Prévost ist für diese besondere Art von Reflexion, die also in dieser Hinsicht der eines mit farbigem Lack belegten Spiegels ähnelt, das Wort „Strahlung" (rayonnement) gebraucht worden. Im vorliegenden Buch soll der Ausdruck „metallische Reflexion" für diese Erscheinung reserviert werden. —

5. *Zur Theorie der Oberflächenfarben; Synthetisches.*

Versucht man sich nun ein Bild zu machen, was die lichttheoretischen Vorgänge bei einer derartigen „inneren Reflexion" sein können[1]), so helfen hier vielleicht am weitesten einige Bilder, welche an die von W. Sellmeier,

---

bei der Dichte auch bei der Brechung zwischen zwei Medien ein stetiger Übergang, wennschon von enorm steilem Abfall, bestehen wird.

[1]) Ein Versuch, das bisher den verschiedenen Lichttheorien Gemeinsame in zusammenfassender Form hier vorzutragen, um das für den vorliegenden Zweck nötige aus dieser Darstellung zu entnehmen, würde nicht nur weit aus dem Rahmen des vorliegenden Buches herausfallen, sondern wäre in Anbetracht der Mannigfaltigkeit und Schwierigkeit des Unternehmens eine Vermessenheit seitens des Verfassers Auf der andern Seite glaubt letzterer, daß auch manche Leser wie er selbst ein dringendes Bedürfnis haben, sich wenigstens in allgemeinster Form eine Vorstellung zu machen, in welcher Weise man sich z. B. das gleichzeitige Auftreten der durch die Gesetze von W. Haidinger, G Stokes und A. Kundt regulierten Erscheinungen denken könnte. Es sind auch dies Fragen, an denen, wie H. Kayser so treffend bemerkt, die Wissenschaft bisher in der Regel vorbeigeht. Bei der mathematischen Behandlung derselben pflegt dieser vorangehende begriffliche Teil vielfach erst recht eine untergeordnete Rolle zu spielen; ja zuweilen wird er einer näheren Darlegung überhaupt nicht für würdig gehalten, wie etwa das klassische Beispiel eines A. Cauchy zeigt. Mit aller Bescheidenheit seien daher kurz die Vorstellungen angedeutet, die z B. dem Verfasser beim Verständnis dieser schwierigen Zusammenhänge dienlich waren, ohne daß dieselben mit irgendeiner der aufgestellten Lichttheorien völlig identisch wären. Als besonders wichtig ergibt sich in den folgenden Aus-

M. Planck[1]) u. a. entwickelten Vorstellungen über das Wesen der Absorption anknüpfen. Nach M. Planck z. B. besteht die Absorption wesentlich darin, „daß die Molekule beim Durchstrahlen des Mediums selbst zu Schwingungszentren werden und sekundäre Lichtstrahlen aussenden, d. h. also zerstreuend wirken. Der Fall hat somit große Ähnlichkeit mit der Zerstreuung des Lichts durch trübe Medien, und in der Tat wird die Extinktion im Gebiet der Durchsichtigkeit, wo das Mitschwingen der Moleküle schwach ist und wo man daher die Zerstreuung als eine Art Beugung oder Reflexion auffassen kann, durch dieselben Gesetze darstellt, wie sie Lord Rayleigh fur trube Medien abgeleitet hat.“ (A. Pflüger, l. c. S. 396). Hinzugefügt sei, daß sich die selektive Absorption als eine Art Resonanzphanomen ergibt, insofern als je nach der Schwingungsperiode des einfallenden Lichtes nur spezielle, durch Größe, elektrische Struktur usw. darauf abgestimmte Molekeln in stärkeres Mitschwingen geraten. Die für die konsumptive Absorption charakteristische Umwandlung in Wärme kann man sich entstanden denken durch die Mitwirkung eines der Intensitat der Schwingungen symbat gehenden Reibungswiderstandes (W. Sellmeier, H. Helmholtz u. a.).

Sieht man diese Art der Zerstreuung des Lichtes an den maximalen optischen Diskontinuitäten des Körpers als den Fundamentalvorgang an, so wurde sich die normale oder Fresnelsche Reflexion bei farblosen Korpern auffassen lassen als den Teil der Lichtstreuung, welcher bei allseitiger Streuungsrichtung aus dem Korper herausgelangt. Die Übereinstimmung mit der Rayleighschen Theorie der Beugungstrubung erstreckt sich dabei auch auf den Polarisationszustand der Phanomene: in beiden Fallen besteht lineare Polarisation von wechselnder Vollstandigkeit. Wie erwähnt, gilt diese Übereinstimmung zunachst nur fur farblose resp. schwach absorbierende Korper, bei denen, entsprechend dem nur schwachen Mitschwingen der Molekeln (oder ihrer Elektronen) auch die

---

fuhrungen die Reflexion eben wie die Absorption als ein Resultat von Schwingungen der optischen Diskontinuitaten des betr. Korpers.

[1]) Siehe Lit. und Einzelheiten in der zusammenfassenden Darstellung von A. Pfluger, in H. Kaysers Handb. l. c. 4, 393 usw.; zur Kritik indessen auch H. Kayser, l. c. 3, 1ff. (Einleitung).

Zerstreuung, die Fresnelsche Reflexion, verhältnismäßig schwach ist. Bei stark absorbierenden Systemen, bei denen ein sehr heftiges Mitschwingen erfolgt, ist nun auch der Betrag des nach außen zerstreuten Lichtes größer, und zwar liegt es nahe, anzunehmen, daß die Zerstreuung und damit auch der Anteil des nach außen reflektierten Lichtes um so größer ist, je stärker diese die Absorption bewirkenden Schwingungen sind. Diese Folgerung stellt nichts anderes dar als das Stokessche Gesetz, nach dem starke Reflexion und Absorption parallel gehen. Um die elliptische Polarisation zu erklären, kann man sich z. B. vorstellen, daß bei den heftigen Schwingungen stark absorbierender Moleküle gegenseitige Störungen dieser Schwingungen und damit die Bedingungen für Elliptizität der Polarisation eintreten.

Die bisherigen Erwägungen bezogen sich auf die allgemeine Absorption und Reflexion ohne Rücksicht auf spezielle oder selektive Verschiedenheiten in bezug auf die verschiedenen Wellenlängen des Lichtes. Bei ausgesprochen selektiver Absorption nun, d. h. bei heftigem Mitschwingen vorwiegend nur einer Art von optischen Diskontinuitäten, folgt, daß auch nur diese eine Art von zerstreutem Licht bis über die physische Grenze des Körpers hinaus sich erstrecken, d. h. hier als reflektiertes Licht erscheinen wird. Indessen hängt der Betrag dieses nach außen emittierten Lichtes nicht nur von der Schärfe der selektiven Absorption, sondern auch von dem absoluten Betrag derselben ab. Bei einem System mit Körperfarben, z. B. bei einem Stück roten Bleiglases, ist die absolute Summe der die grünen Strahlen aufhaltenden Schwingungen zu klein, als daß ein merklicher Betrag dieser Strahlen aus der Oberfläche herausreflektiert würde; die „grünen Schwingungen" verlaufen vorwiegend innerhalb des Systems, und nur die roten, nicht zur Resonanz gelangenden, gehen hindurch. Absorbiertes und durchgelassenes Licht sind hier m. a. W. komplementär[1]). Je größer aber das absolute Absorptionsvermögen wird, um so mehr wird auch von dem am stärksten zerstreuten Licht an die Oberfläche gelangen können, und bei metallischer Absorption (z. B. beim Fuchsin) tritt der optimale Fall ein, daß

[1]) Auf dunklem Papier würde wohl auch ein intensiv gefärbtes Bleiglas eine schwache grüne Oberflächenfarbe erkennen lassen.

praktisch alle Molekeln grünes Licht bis über die Oberfläche hinaus zerstreuen, so daß m. a. W. das reflektierte Licht komplementär ist dem durchgelassenen. Dies ist aber bekanntlich das Haidingersche Gesetz[1]).

Die Tatsachen der anomalen Dispersion schließen sich nach W. Sellmeier, H. Helmholtz u. a. denen der Absorption aufs engste an, insofern als auch sie als selektive Schwingungen optischer Diskontinuitäten aufgefaßt werden können. Freilich unterscheiden sie sich insofern von den „Absorptionsschwingungen" als bei ihnen der „Reibungswiderstand" verschwindend klein ist und dementsprechend bei der Brechung auch keine erhebliche Wärmemenge entsteht. Man kann sie als „intramolekulare" Schwingungen oder als Schwingungen von Molekeln „in Ruhelage" (M. Planck) auffassen. Mit den „Absorptionsschwingungen" müssen sie indessen derart verknupft sein, daß eine starke Drehungsschwingung, wie sie im Gebiet der anomalen Dispersion auftritt, auch eine intensive Absorptionszerstreuung mit sich bringt (Kundtsches Gesetz). Man kann sich das etwa so vorstellen, daß die Absorptionsschwingungen ihrerseits um so starker verlaufen, je großer die intramolekularen Bewegungen selbst sind, die erst den Anstoß zu den Absorptionsschwingungen geben usw.

Es sei nachdrucklichst betont, daß einstweilen alle diese Vorstellungen durchaus hypothetischer Natur sind, und daß sie, wie samtliche bisherigen „molekulartheoretischen Lichttheorien schweren und gerechtfertigten Bedenken unterliegen" (A. Pfluger, l. c S 347) Sie wurden nur zu dem Zwecke vorgebracht, ein mogliches Bild des Zusammenhanges zu geben, der unzweifelhaft zwischen den Regeln von Haidinger, Kundt und Stokes besteht, obschon (oder weil) der Verfasser in den Lehrbuchern der Optik eine solche Zusammenfassung bisher nicht hat finden können

Fernerhin sei noch kurz auf die klassische mathematische Theorie der Oberflachenfarben eingegangen, wie sie durch die Arbeiten von A. Cauchy, J. Jamin, G. Quincke,

---

[1]) Übrigens folgt rein formal das Haidingersche Gesetz schon aus dem Stokesschen, insofern als aus der Symbatie von absorbiertem und reflektiertem Licht sich auch die komplementäre Beschaffenheit von durchgelassenem und reflektiertem Licht ergibt.

B. Walter u. a. entwickelt und geprüft worden ist[1]). Wie in § 20 gezeigt worden ist, können durch normale Reflexion Farben (Brechungsfarben) entstehen, fur die das Fresnelsche Gesetz gilt. Es ist hier (bei senkrechtem Einfall des Lichtes)

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2,$$

wobei R der für eine bestimmte Wellenlänge reflektierte Anteil, n_1 und n_2 die zwei Brechungsindices sind. Bei der Cauchyschen Formel der Metallreflexion, deren begriffliche Entstehung, wie erwähnt, nicht von ihrem Autor mitgeteilt worden ist, wird nun der Eigenart der metallischen oder „innern" Reflexion dadurch Rechnung getragen, daß in ihr der Betrag des reflektierten Lichtes nicht nur von den Brechungsindices der beteiligten Medien, sondern außerdem vom Extinktionskoeffizienten abhangig gemacht wird. Die Hauptformel (für senkrechten Lichteinfall) lautet

$$R = \frac{\left(\frac{n_1}{n_2} - 1\right)^2 + k^2}{\left(\frac{n_1}{n_2} + 1\right)^2 + k^2},$$

wobei n_1 der Brechungsindex des Metalls, n_2 derjenige des angrenzenden Mediums, k aber der Extinktionskoeffizient des Metalles ist[2]) Je großer letzterer ist, um so mehr wird das Reflexionsvermogen von ihm beeinflußt werden, und in der Tat uberwiegt bei den Metallfarben der Einfluß der Werte von k bei weitem denjenigen der Brechungsindices. Natürlich ist der Extinktionskoeffizient seinerseits wieder abhangig von der Wellenlange, und bei vielen Farbstoffen, Mineralien usw. ergibt sich dementsprechend nur in gewissen Spektralbezirken, in denen eben der Extinktionskoeffizient abnorm große Werte erlangt, das Auftreten metallischer Reflexion, während fur die übrigen Spektralgebiete die normale oder Fresnelsche Reflexion eintritt. Letzteres geht auch

[1]) Literatur siehe bei B. Walter, l. c., die klassischen Arbeiten von A. Cauchy und J. Jamin finden sich ubersetzt in Poggend. Ann. 74, 528, 543 (1848).

[2]) Naheres uber die experimentelle Handhabung dieser Formel siehe z. B. B. Walter, l. c. S. 31, 39 usw.

unmittelbar aus einer Diskussion der Formel hervor, insofern als bei $k_0 = O$ die Cauchysche Gleichung wieder in die Fresnelsche übergeht.

Uber neuere speziell elektromagnetische Theorien und ihre mathematischen Niederschlage, aus denen sich Schlüsse über die Farben von Metallen usw. ergeben, vergleiche A. Pflüger, l. c., sowie weiter unten Kap. 8 (Theorie der Farben von Metallsolen).

6. Oberflächenfarben und Dispersitätsgrad; Bichroismus und selektive Beugungsfarben in Kolloiden.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Lehre von den Farben kolloider und überhaupt disperser Systeme sind nun die Folgerungen, die sich für die Oberflächenfarben ergeben, falls man den Einfluß der Schichtdicke, resp. bei dispersen Systemen den Einfluß des Dispersitätsgrades in Betracht zieht. Es ist in den vorhergehenden Abschnitten darauf hingewiesen worden, daß alle die Veranderungen des Lichtes an Systemen mit Oberflächenfarben, einschließlich insbesondere auch der Vorgange der Reflexion, sich innerhalb einer gewissen physischen „Oberflächenschicht" von meßbarer Dicke abspielen. Es leuchtet aber ein, daß diese Oberflächenschicht in dispersen und speziell kolloiden Systemen eine noch unvergleichlich großere Rolle spielen muß als in kompakten Metallen, einfach darum, weil letztere Systeme fast ganz aus derartigen Oberflachenschichten „bestehen". Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß die Schichtdicken, welche fur metallische Extinktion charakteristisch sind, Werte haben, die unter Lichtwellenlange liegen. Desgleichen aber ist mehrfach hervorgehoben worden, daß das fur kolloide Systeme charakteristische Dimensionsgebiet ebenfalls gerade bei diesen Dimensionen beginnt. Wir sehen als typisch kolloide Dimensionen solche an von etwa 1—100 $\mu\mu$; auf S 68ff wurde aber angegeben, daß die optisch ausgezeichnete Oberflachenschicht z. B. des Silbers innerhalb der Werte 9—112 $\mu\mu$, die des Goldes bei ca. 160 $\mu\mu$, des Platins bei ca. 400 $\mu\mu$ liegt. Dies sind offenbar Dimensionsgebiete von durchaus gleicher Größenordnung, so daß sich typische Metallkolloide usw. in allen Richtungen des Raumes so verhalten, als wenn sie gleichsam aus einer derartigen Oberflächenschicht ausgestanzt wären.

Erwägt man nun die Möglichkeit und die Bedingungen für das Auftreten von Oberflächenfarben bei derartigen dispersen, speziell bei kolloiden Teilchen (die also nach allen Richtungen des Raumes sich wie die Oberfläche eines kompakten Metalles oder Farbstoffes verhalten sollten), so ergeben sich einige interessante Konsequenzen.

Die augenfälligste Konsequenz ist vielleicht die, daß Schichten und Teilchen von kolloidem Durchmesser gleichzeitig sowohl Oberflächenfarben als auch Durchsichtsfarben zeigen können. Bereits oben wurde darauf hingewiesen, daß man grundsätzlich bei jedem stark absorbierenden Körper bei genügend kleiner Schichtdicke eine Körper- oder Durchsichtsfarbe erhält, und die Gesetze von W. Haidinger, G. Stokes usw. über den Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Körperfarben sind ja vorwiegend mit Hilfe derartiger dünner Schichten aufgestellt und geprüft worden. Eine dünne, auf matter Glasfläche aufgetragene und polierte Fuchsinschicht zeigt sowohl Oberflächen- als auch Durchsichtsfarbe, je nachdem ob man auf dunklem Hintergrund im auffallenden Lichte oder bei Durchsicht gegen eine Lichtquelle betrachtet. Analog hat auch ein Stück Blattgold beide Farben gleichzeitig, blaugrün bei Durchsicht und rötlichgelb bei Aufsicht. In dispersem, speziell kolloidem Zustande werden Systeme mit Oberflächenfarben bichroitisch. Es ist schon früher (§ 19) darauf hingewiesen worden, daß der Bichroismus (Verschiedenheit der Farbe bei Aufsicht und Durchsicht) in der Tat eine der häufigsten Erscheinungen an farbigen Kolloiden ist. Auf die besonders augenfällige Demonstration, welche die ultramikroskopische Betrachtung für diese Tatsache ergibt, wird weiter unten noch zurückgekommen werden.

Betrachten wir nicht Schichten, in denen nur eine Dimension kolloide Größenordnung besitzt, sondern typische Dispersoide, deren Teilchen nach allen Richtungen des Raumes kleiner als Lichtwellen sind, so läge es nahe, die folgende zweite Konsequenz aus den Betrachtungen über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Oberflächenfarbe zu ziehen: In dispersen Systemen, bei denen alle drei Dimensionen der Teilchen kleiner als Lichtwellenlänge sind, kann die Oberflächenfarbe nicht genau auf dieselbe Weise zustande kommen

wie an einer kontinuierlichen großen Metallplatte. Ähnlich wie die Gesetze der normalen oder Fresnelschen Reflexionsvorgänge aufhören bei Teilchen unter Lichtwellenlänge, und an ihre Stelle die Rayleighschen Gesetze der diffusen Beugungsstrahlung auftreten, könnte man folgern, daß auch bei optisch metallischen kolloiden Teilchen an die Stelle der selektiven metallischen Reflexion eine selektive metallische Beugung trete. Die Oberflachenfarbe eines metallischen Kolloids wäre mit andern Worten zuruckzuführen nicht auf eine metallische Reflexionsstrahlung, sondern auf eine selektive metallische Beugungsstrahlung.

Nun ist indessen folgender wichtiger Unterschied zu beachten: Während die Fresnelschen Reflexionsgesetze tatsächlich definitionsgemäß nur bei Teilchen über Lichtwellengrößen gelten, beziehen sich umgekehrt die Gesetze der Oberflächenfarben — ihrerseits definitionsgemaß — auf Erscheinungen, die sich in Schichtdicken von weniger als Lichtwellenlange abspielen. Es sind daher bei der Strahlung kolloider Metallteilchen a priori sehr viel weniger Unterschiede zu den Strahlungsvorgängen an nicht dispersen metallischen Systemen zu erwarten, als dies bei durchsichtigen Teilchen der Fall ist. Ja die Grundgesetze der metallischen Reflexionsstrahlung mussen zum wenigsten bei relativ grobdispersen Systemen (etwa bis zu einer Teilchengroße von 2×100 μμ, bei der Reflexions- und Absorptionsvermogen bereits unabhangig von der Schichtdicke sind, siehe oben S. 68 ff) durchaus ihre Geltung beibehalten; denn es ist kein Grund angebbar, inwiefern eine spharisch gekrummte Metalloberflache von ca 200 μμ Durchmesser sich optisch wesentlich anders verhalten soll wie eine ebene Metallplatte von 100 μμ Schichtdicke

Anders freilich werden die Verhaltnisse bei noch kleineren Teilchen. Wie mehrfach hervorgehoben, nimmt bei noch kleinern Schichtdicken der Wert des Reflexionsvermogens ab, der des Brechungsvermogens zu, z. B. bei Metallen. Hierdurch werden aber zweifellos andere Bedingungen auch für die Entstehung der Oberflachenfarben geschaffen, und es kann infolgedessen nicht wundernehmen, daß auch die optischen Eigenschaften disperser Teilchen von weniger als ca. 200 μμ Durchmesser nicht mehr übereinstimmen mit den Eigenschaften kompakter metallischer Films. So wurde in Kap. 4 darauf hin-

gewiesen, daß typische Metallkolloide **nicht** elliptisch polarisiertes Licht aussenden, wie es kontinuierliche Metallflächen tun und wie es zuerst (von H. Stoeckl und L. Vanino) auch bei Kolloiden zu finden geglaubt wurde. Im Sinne irgendwelcher lichttheoretischer Vorstellungen wie z. B. der oben Abschn. 5 angedeuteten, könnte man sich diesen Umstand so erklären, daß die zur Entstehung elliptischer Polarisation führenden Hemmungen der Molekul- oder Elektronenschwingungen erst bei einer größeren Anzahl nebeneinander schwingender Molekel eintreten können[1]). Jedenfalls ergibt die experimentell sichergestellte Tatsache, nach welcher auch die Vorgänge der normalen Metallreflexion kontinuierlicher Oberflächen mit der Schichtdicke variieren, mit Notwendigkeit die Konsequenz, daß bei Teilchengrößen von weniger als ca. 100 μμ, d. h. also in typischen Kolloiden, nicht mehr von normaler Metallreflexion gesprochen werden kann, sondern daß in der Tat hier andere Erscheinungen auftreten müssen, die wir als metallische Beugungsstrahlung bezeichnen konnen, und die in erster Linie durch eine starke Variation der optischen Konstanten mit dem Dispersitatsgrad charakterisiert sein wird. Denn auch von der andern Seite her laßt sich kein Grund angeben, warum nicht auch metallische Teilchen ebenso wie nicht metallische die Lichtwellen zur „Brandung" (scattering) bringen, d. h. zu einer diffusen Beugung fuhren sollten, und die Spezifizitat der optischen Konstanten metallischer Phasen kann nur in einer Modifikation dieser diffusen Strahlung zum Vorschein kommen, nicht jedoch dieselbe unmoglich machen oder grundsatzlich

[1]) Es ist dem Verfasser nicht bekannt, ob die Abhangigkeit der Elliptizitat der Polarisation von der Schichtdicke bei kontinuierlichen Metalloberflachen je näher untersucht worden ist; wie erwahnt, pflegten die Forscher auf diesem Gebiet bisher diese Schichtdicken variierender optischer Konstanten tunlichst zu vermeiden, um die schon ohnehin außerordentlich große Komplikation der Erscheinungen nicht noch weiter zu steigern. Es erscheint aber an der Hand der Kontinuitätsvorstellungen, die dem ganzen vorliegenden Buch zugrunde liegen, fast sicher, daß auch die Elliptizitat der Polarisation bei Metallfolien mit abnehmender Schichtdicke variieren (abnehmen) muß, und ebenfalls, daß zwischen der elliptischen Polarisation grober oder gar nicht disperser Metalle und der linearen Polarisation kolloider Systeme alle Übergänge existieren müssen.

verändern. Wie weiter unten (Kap. 8) gezeigt werden wird, enthält die bisher erfolgreichste Theorie der Farben metallischer Kolloide von G. Mie tatsächlich als grundlegende Annahme auch hier das Vorhandensein einer normalen oder Rayleighschen Beugungsstrahlung, die aber weiterhin modifiziert und überlagert wird durch die spezifischen Strahlungserscheinungen, die sich aus den optischen Eigenarten metallischer Phasen ergeben.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß bei Metalldispersoiden von über ca. 200 $\mu\mu$ Teilchengröße (bei Konstanz der optischen Eigenschaften trotz variierender Schichtdicke), die normalen Gesetze der Oberflächenfarben zu erwarten sind, nicht jedoch mehr bei Teilchengrößen unterhalb 200 $\mu\mu$, d. h. also bei typischen Kolloiden. Hier tritt an Stelle der selektiven Metallreflexion eine selektive metallische Beugungsstrahlung. Die Oberflächenfarben sind hier nicht mehr Reflexions- sondern Beugungsfarben. Es sind dies dieselben Farben, die schon gelegentlich als „Seitenfarben", Farben der seitlichen Strahlung usw. in vorliegendem Buche bezeichnet worden sind. Ihr wesentlichster Unterschied zu den Opaleszenzfarben besteht darin, daß sie im Gegensatz zu diesen selektiver Art sind, so daß nicht nur die kurzwelligen Strahlen stärker abgebeugt werden, sondern gleichzeitig und vorwiegend solche Strahlen, für welche die betreffenden Stoffe ein abnorm hohes Reflexions-, Absorptions- und Brechungsvermögen haben.

7. Weitere Eigentümlichkeiten von Oberflächen- und Körperfarben in dispersen Systemen; innere und äußere Oberflächenfarbe.

Noch einige weitere Konsequenzen lassen sich ziehen in bezug auf die Eigentümlichkeiten der Oberflächenfarben in dispersen Systemen. Handelt es sich um Dispersoide mit beweglichem (also flüssigem oder gasförmigem) Dispersionsmittel und infolgedessen ebenfalls passiv oder aktiv beweglicher disperser Phase, so kann man nicht mehr von bestimmten Einfallswinkeln des Lichtes in bezug auf die disperse Phase sprechen. Speziell bei metallischen Kolloiden mit Brownscher Bewegung wechseln die Einfallswinkel, wenn es sich z. B. um kristallinische Teilchen handelt, unaufhörlich; bei kugelförmigen (gleichgroßen), Teil-

chen hingegen ist der Einfallswinkel immer gleich. Die oben konstatierte Abhängigkeit der Oberflächenfärbung vom Winkel kann also nicht in derartigen Dispersoiden mit metallischer Beugungsstrahlung zur Beobachtung gelangen, falls man tatsachlich nur die Oberfläche der dispersen Phase und nicht etwa die Oberflächenfarbe des ganzen Dispersoids gegenüber einem zweiten Medium in Betracht zieht. Taucht man z. B. einen Analysator hinein in ein Kolloid, so erkennt man etwa bei senkrechter Beleuchtung auf dunklem Hintergrund (wie im Ultramikroskop) seine wahre oder „innere" Oberflächenfarbe, die unabhängig ist von der Blickrichtung. Sieht man jedoch von weitem auf die äußere Oberfläche des betr. Systems z. B. gegen Luft oder gegen Glas, so handelt es sich offenbar um ein ganz anderes, dreiteiliges System, dessen Farberscheinungen durchaus verschieden sein konnen von denen im Innern des Dispersoids, und insbesondere auch mit dem Winkel der Belichtung oder Beobachtung variieren konnen. Wir haben also in Dispersoiden scharf zu unterscheiden zwischen „innerer" und „außerer" Oberflachenfarbe. Am besten beobachten wir (bei flussigen Dispersoiden) erstere etwa bei Benutzung des Tyndall-Versuches, letztere in einer flachen Schale an dem Flüssigkeitsspiegel resp. an andern ebenen Grenzflachen. Experimentell unterscheiden sie sich insbesondere dadurch, daß „äußere" Oberflachenfarben mit dem Winkel variieren, innere dagegen nicht[1]).

Anders liegen die Verhaltnisse natürlich bei Dispersoiden mit festem Dispersionsmittel. Hier konnen z. B. die Kristallchen oder überhaupt anisotrope oder anisodimensionale Teilchen der dispersen Phase durchaus gleichsinnig orientiert sein, so daß, namentlich bei etwas groberen Dispersoiden, auch ein Einfluß des Winkels auf die Farbe moglich ist. Beispiele fur solche Falle werden w. u. gegeben werden. Fur die analytische Untersuchung auf Oberflachenfärbung sei schon hier betont, daß z. B. Pulver fester Stoffe, die nach dem Haidingerschen Verfahren mittels Achatpistill usw. auf Glas aufpoliert werden, nach diesem Autor (l. c.) ebenfalls Va-

[1]) Uber derartige Farbvariationen von außeren Oberflachenfarben disperser Systeme vgl. die von B. Walter (l. c.) studierten konz. Fuchsinlösungen usw

riationen der Oberflächenfarbe mit dem Einfallswinkel zeigen, falls Sorge getragen wurde, daß der Strich der Politur einsinnig ausgeführt wurde (siehe hierzu Kap. 8). Parallel oder senkrecht zur Strichrichtung sind die Farben verschieden usw. Bei derartigen dünnen Schichten fallen aber offenbar innere und äußere Oberflächenfarben zusammen, so daß sich eine Unterscheidung derselben erübrigt.

Auf der andern Seite kann der zweite wichtige Faktor der Oberflächenfärbung, das Brechungsvermögen des angrenzenden Mediums, nicht nur, wie selbstverständlich, die äußere, sondern durchaus auch die innere Oberflächenfärbung beeinflussen. Solche Veränderungen könnten z. B. auftreten bei Konstanz der dispersen Phase und Variation des Dispersionsmittels, Beispiele, die vielleicht hierher gehören, siehe w. u.

Im folgenden sollen diese zwei Oberflächenfärbungen an ein und demselben Dispersoid scharf auseinandergehalten werden. Wenn nicht besonders bezeichnet, wird unter Oberflächen- oder Seitenfarbe eines Dispersoids stets nur seine innere Oberflächenfarbe verstanden werden.

8. Methoden zur experimentellen Untersuchung von Oberflächen- und Körperfarben speziell in suspensoiden, dispersen Systemen.

Die Durchsichts- oder Körperfarbe eines metallischen Dispersoids kann nach den vorangehenden Ausführungen nur bei größerem Dispersitätsgrad unmittelbar wahrgenommen werden. Bei der intensiven allgemeinen Absorption oder Farbkraft speziell kolloider Systeme (siehe § 18) müssen außerdem gelegentlich noch große Verdünnungen oder geringe Schichtdicken des ganzen Systems angewandt werden. Umgekehrt ist bekannt, daß die grüne Oberflächenfarbe z. B. des festen Fuchsins immer mehr verschwindet, je feiner man dasselbe z. B. mit Quarzmehl verreibt, so daß umgekehrt zur möglichst deutlichen Demonstration der Oberflächenfarbe eine möglichst große Schichtdicke oder ein kleiner Dispersitätsgrad erwünscht ist. Ja es gibt organische Farbstoffe von „amorpher“ oder kryptokristallinischer Beschaffenheit, bei denen eine deutliche Oberflächenfarbe ganz

augenscheinlich nur aus dem Grunde nicht wahrgenommen werden kann, weil die Teilchen des festen Pulvers zu klein sind, um das Übergewicht des durchgehenden Lichtes z. B. auf weißem Hintergrunde oder bei Durchsicht zu kompensieren[1]). Da nun nach der Ansicht des Verfassers gerade bei festen organischen Farbstoffen die Erkennung und Unterscheidung von Körper- und Oberflächenfarben bisher ziemlich vernachlässigt worden ist und in Unkenntnis ihres Zusammenhangs z. B. verschiedene Färbungen von Präparaten verschiedenen Dispersitätsgrades auf konstitutionschemische Unterschiede zurückgeführt worden sind, so erscheint eine kurze Angabe von experimentellen Hilfsmitteln zur Erkennung dieser Farben bei Variation des Dispersitätsgrades vielleicht nicht unzweckmäßig.

Um die Durchsichtsfarbe speziell fester, sehr stark absorbierender Stoffe zu erkennen, kann man außer dem Haidingerschen Verfahren (Zerreiben und Polieren auf mattgeschliffenem Glas- oder Quarzwürfel, event. mit Achatpistill) noch folgende Methoden anwenden: Zerreiben auf unglasierten Porzellanplatten (Strichplatten der Mineralogen), event. mit Watte, Filtrierpapier usw., welch letztere dann ebenfalls Durchsichtsfarbe aufweisen können, Zerreiben zwischen Stöpsel und Hals einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, event. mit Spuren von Quarzsand, Zerreiben des festen Pulvers mit Quarzsand im Mörser (große Verdünnungen, „homöopathisches" Potenzverfahren), Eintrocknen einer Lösung des betr. Stoffes in kapillaren Räumen z. B. an den Rändern einer auf ein Objektglas gelegten Glasröhre (G. Quinckesche Methode zur Erzeugung äußerst spitzer Prismen), mikroskopische Betrachtung der Trockenrückstände von kleinen, auf sehr großer Oberfläche ausgebreiteten, schnell verdampften und sehr verdünnten Lösungsmengen auf Glas, Porzellan usw., event. auch auf Filtrierpapier, Glaswolle usw., Darstellung möglichst hochdisperser Formen des betr. Stoffes, d. h. Über-

[1]) Ein solches Beispiel ist vermutlich das „amorphe" orangefarbene Helianthin (im Gegensatz zum kristallisierten „schwarzen" und „violetten" Präparat); siehe über diese bisher als konstitutionschemisch verschieden aufgefaßten Helianthine spez. A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1537 (1913).

führung in den kolloiden und, falls chemische Änderungen ausgeschlossen oder irrelevant sind, in den molekular dispersen Zustand; Beispiel: Kaliumpermanganat fest und in Lösung nach G. Stokes; kristallisiertes Helianthin: fest in großen Kristallen: schwarz bis violett; in kleinern Kristallen, an den Kanten derselben, in „amorphem“ Zustand: orange, desgleichen in wäßriger molekulardisperser Lösung usw.

Umgekehrt kann man zur Erkennung von Oberflächenfarben bei Stoffen, welche nicht in großen Kristallen oder sonst kontinuierlichen Schichten auftreten, folgende Mittel anwenden: Nach W. Haidinger (l. c.) poliert man Pulver mit Hilfe eines Achatpistills auf mattgeschliffene Glas- oder Quarzflächen. Hierdurch werden die einzelnen Teilchen teils aufeinander, teils nebeneinander gepreßt, so daß die Luftschichten und damit die Möglichkeiten totaler Reflexion und Durchsichtsfärbung verringert werden, ferner aber die Durchsichtsfärbung, welche durch seitliche Beleuchtung an hervorstehenden Teilchen verursacht wird ausgeschaltet wird. Natürlich muß dann auf dunklem Hintergrund beobachtet werden. Oder man beobachtet im Dunkelzimmer (bei vom Rücken des Beobachters einfallendem Lichte), das Präparat etwa in einer mit schwarzem Pech, Tuch, Sammet usw. versehenen oder matt lackierten Schale usw. Auch Suspendierung in einem nicht lösenden Dispersionsmittel und Betrachtung im Tyndallkegel gibt gelegentlich gute Resultate. Endlich aber erweist sich Vermischen mit Kohle, speziell aber Eintrocknenlassen einer Lösung auf Kohle (event. unter Konzentration des Gelösten infolge von Adsorption) und Beobachtung dieses Präparates z. B. im Kegel einer Projektionslampe vielfach besonders geeignet, die Oberflächenfarbe stärker hervortreten zu lassen. Letzteres Verfahren gewährleistet nicht nur einen ausgezeichnet schwarzen Hintergrund, sondern schaltet auch, falls das Eintrocknungsverfahren angewandt wird, die Durchsichtsfarben ermöglichenden Lufträume aus, die bei einfachem Vermischen von Kohle und Pulver zwischen diesen zwei Phasen häufig vorhanden bleiben.

Bei sehr hochdispersen Systemen muß zur Erkennung der Oberflächenfarben der Tyndallkegel und das Ultramikroskop herangezogen werden. In typisch molekulardispersen Systemen gelangen derartige Farberscheinungen nicht

mehr zur Beobachtung; in der Tat hat es ja auch keinen Sinn mehr bei einzelnen Molekeln von „Oberflächenfarben“ zu sprechen[1]).

Die voranstehenden Erörterungen, speziell über die Rolle einer *selektiven* Beugung in metallisch absorbierenden Dispersoiden, führen offenbar direkt zu den Erscheinungen der *spezifischen Absorption*, also der *Farbe* kolloider Systeme im üblichen Sinne. Es würde sich m. a. W. hier an das Kapitel der allgemeinen oder unspezifischen Absorption das Kapitel über spezifische Absorption in Kolloiden natürlich anschließen lassen. Nun zeigen aber die bisherigen Kapitel, wie außerordentlich verwickelt, besonders aber wie mannigfaltig die Ursachen sind, die Färbungen in kolloiden Systemen hervorrufen können, und deren *Summeneffekt* erst das ergibt, was man gemeinhin als „Farbe kolloider Lösungen“ bezeichnet. Unter diesen Farbvariablen erscheint aber auch noch *Brechung* und *Doppelbrechung*, von denen nur die erstere bisher als farbbildende Variable (§ 20) erwähnt wurde. Der Verfasser hält es daher für zweckmäßiger, zunächst auch die Erscheinungen der Brechung und Doppelbrechung in kolloiden Systemen vorher zu behandeln (Kap. 7), um dann erst in Kap. 8 auf das augenfälligste Ergebnis aller optischen Vorgänge in Dispersoiden ausführlich und ohne Verweise auf spätere Ausführungen eingehen zu können.

---

[1]) Es ist trotzdem äußerst verführerisch, die Erscheinungen der *Fluoreszenz* als einen „Bichroismus“ von Molekeln anzusehen, der sich dem Bichroismus kolloider Systeme bei weiterer Steigerung des Dispersitätsgrades anschließen würde.

Siebentes Kapitel.

Brechung und Doppelbrechung in Kolloiden.

§ 24. Allgemeines über Brechung und Dispersion in dispersen Systemen.

1. Einleitung. Im ersten Kapitel des vorliegenden Buches ist mehrfach auf diejenigen Brechungserscheinungen in Dispersoiden hingewiesen worden, welche beim Zustandekommen der Trübungsphänomene eine Rolle spielen. Insbesondere in grob dispersen Systemen war der Unterschied im Brechungsvermögen von disperser Phase und Dispersionsmittel von wesentlicher Bedeutung für die Entstehung der seitlichen Strahlung. Im vorliegenden Kapitel sollen nun die Brechungserscheinungen besprochen werden, welche Dispersoide in ihrer Gesamtheit gegenüber einem zweiten angrenzenden Medium zeigen. Während in den vorhergehenden Kapiteln stets von den Brechungsverhältnissen innerhalb des dispersen Systems die Rede war, soll im folgenden die Brechung geschildert und erörtert werden, welche ein von außen kommender Lichtstrahl beim Durchgang durch ein Dispersoid erleidet. Die für das Eintreten jeder Brechungserscheinung notwendige optische Diskontinuitätsfläche wird also hier gegeben durch die Summe zweier Diskontinuitätsflächen, der Brechungsfläche Dispersionsmittel — angrenzendes Medium und der Brechungsfläche Dispersionsmittel — disperse Phase.

Man kann fragen ob es überhaupt einen Sinn hat, von dem „gemeinsamen“ oder „mittleren“ Brechungskoeffizienten eines dispersen Systems zu sprechen. Diese Frage ergibt sich insbesondere bei der Betrachtung der Brechungsvorgänge in einem gröber dispersen System; von dem Brechungsvermögen eines hoch, spez. molekulardispersen „Mischkörpers“ (O. Wiener)

z. B. eines Gasgemisches oder einer Salzlösung ist man bekanntlich gewöhnt zu sprechen. Fragt man aber nach dem „mittleren“ Brechungskoeffizienten N eines grobdispersen resp. gar nicht dispersen makroheterogenen Systems, so ergeben sich ziemlich verwickelte Verhältnisse. Auf der andern Seite ist aber die Erörterung der „mittleren“ Brechungsverhältnisse grob disperser Systeme von allergrößter Wichtigkeit für die Erkenntnis des Brechungsvermögens kolloider Systeme. Denn das Verhalten der letzteren muß offenbar auf Grund der vom Verfasser grundsätzlich vertretenen Kontinuitätsvorstellungen gerade in der Mitte stehen zwischen dem Verhalten grob disperser und molekularer Mischkörper. Die im folgenden gegebenen Erörterungen können bei der Schwierigkeit des Gebietes nur als die ersten vorläufigen Erwägungen dieser Art angesehen werden[1]).

2. „Mittlerer“ Brechungskoeffizient grobdisperser Systeme.

Als allgemeinstes Resultat der Einzeluntersuchung verschiedener Fälle nicht oder grob disperser mehrphasiger Systeme ergibt sich in bezug auf ihren mittleren Brechungskoeffizienten folgendes: Im allgemeinen (mit nur wenigen, ganz speziellen Ausnahmen) gibt es in nicht oder grob dispersen Systemen nicht einen einzigen definierten, sondern je nach der Gestalt und Lagerung der Teilphasen mehrere, eventuell unendlich viele Brechungskoeffizienten. Ein durch solche Systeme geschicktes Lichtbündel verhält sich nicht einheitlich, es kann m. a. W. nicht mit einem Lichtstrahl identifiziert werden. Vielmehr teilt es sich beim Brechungsvorgang in mehrere Anteile, welche je nach der speziellen Struktur des Systems eine verschiedene Richtung annehmen, d. h. eine verschiedene Brechung zeigen

[1]) Der Verfasser möchte sich erlauben die mathematischen Physiker auf das vorliegende Problem hinzuweisen Es wäre dabei besonders eine Theorie anzustreben, in der die Wellenlänge des Lichtes nicht die Maximalgrenze der Teilchengröße bildete, so daß aus derselben allgemeinen Mischungsformel sowohl die Formeln für die Lichtbrechung in grob dispersen, ferner in kolloiden Systemen, als auch in molekulardispersen Mischkörpern sich ergeben würden, je nach dem betreffenden Werte des Dispersitätsgrades (siehe hierzu w. u. im Text).

Die Fälle, in denen ein definierter Brechungsindex vorhanden ist, werden gegeben z. B. durch parallele lamellare Schichtung der Phasen[1]), oder durch gleichmaßige Schichtung von Rechtflachen. In diesen Fallen bleibt entweder der Brechungskoeffizient derselbe wie der des reinen Mediums (Dispersionsmittels) gegenüber dem angrenzenden Medium, oder aber er erhält seinen Wert durch die Brechungskoeffizienten der beiden einzelnen Phasen des Systems gegenuber dem angrenzenden Medium. Dies läßt sich folgendermaßen zeigen:

Fig. 122.

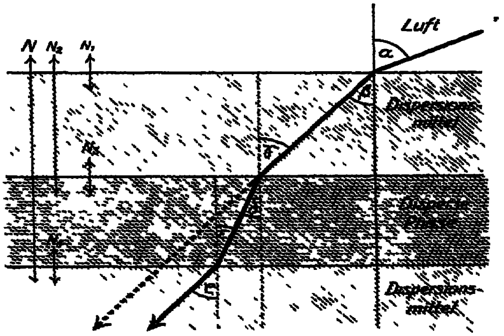
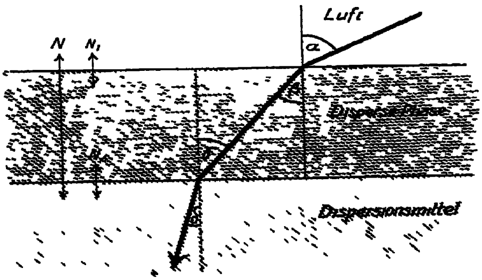


Fig. 123.



Der erste einfachste Fall wird dargestellt durch Fig. 122, in der ein System aus planparallelen Schichten von Luft, Wasser (Dispersionsmittel), Glas (disperse Phase), Wasser usw. verbildlicht ist Es sind die Brechungskoeffizienten

$$\text{Luft — Wasser} = n_1 = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad \sin \alpha = n_1 \cdot \sin \beta$$

$$\text{Luft — Glas} = n_2 = \frac{\sin \alpha}{\sin \delta}$$

---

[1]) Es sei nochmals betont, daß es sich hier um makroheterogene Systeme handelt resp. um solche, in denen das Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes keine Rolle spielt.

$$\text{Wasser — Glas} = n_3 = \frac{\sin \gamma}{\sin \delta}$$

$$\text{Glas — Wasser} = n_4 = \frac{\sin \varepsilon}{\sin \varphi} = \frac{1}{n_3}\,;\ \sin \varphi = n_3 \cdot \sin \varepsilon$$

Gesucht wird nun $N = \frac{\sin \alpha}{\sin \varphi}$ m. a. W. der gemeinschaftliche Brechungskoeffizient des ganzen Systems, der auszudrucken wäre in Beziehungen der andern Brechungskoeffizienten. Dann ergibt sich

$$N = \frac{n_1 \cdot \sin \beta}{n_3 \cdot \sin \varepsilon}$$

Nun ist aber $\sphericalangle \beta = \sphericalangle \gamma$, und $\sphericalangle \varepsilon = \sphericalangle \delta$, oder $\frac{\sin \beta}{\sin \varepsilon} = \frac{\sin \gamma}{\sin \delta}$, letzteres Verhaltnis aber (siehe oben) gleich n_3. Es ergibt sich also

$$N = \frac{n_1 \cdot n_3}{n_3} = n_1\,.$$

Der Brechungskoeffizient des betrachteten makroheterogen Mischungskörpers ist gleich dem Brechungskoeffizienten des Dispersionsmittels.

(Dasselbe Resultat läßt sich unmittelbar aus der Figur ablesen, wenn man beachtet, daß das Endstuck des Strahls parallel verläuft mit dem zweiten Stück desselben, daß m. a. W. $\sphericalangle \varphi = \sphericalangle \beta$, $\frac{\sin \alpha}{\sin \varphi} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$, oder $n_1 = N$ ist).

Der andere Fall mit definiertem „mittleren" Brechungskoeffizienten wird veranschaulicht durch Fig. 123. Hier liegt die „disperse" Phase u n m i t t e l b a r i n d e r O b e r f l a c h e des Systems, so daß sie nur von einer Seite vom Dispersionsmittel begrenzt wird. Es sind die Brechungskoeffizienten

$$\text{Luft — Glas} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_1\,,\quad \sin \alpha = n_1 \cdot \sin \beta$$

$$\text{Glas — Wasser} = \frac{\sin \gamma}{\sin \delta} = n_2\,,\quad \sin \delta = \frac{\sin \gamma}{n_2}$$

Gesucht wird $N = \frac{\sin \alpha}{\sin \delta}$; aus voranstehenden Gleichungen ergibt sich

$$N = \frac{\sin \alpha}{\sin \delta} = n_1 \cdot n_2 \cdot \frac{\sin \beta}{\sin \gamma}\,;$$

da aber $\sphericalangle \beta = \sphericalangle \gamma$ und mithin $\frac{\sin \beta}{\sin \gamma} = 1$ ist, so ergibt sich

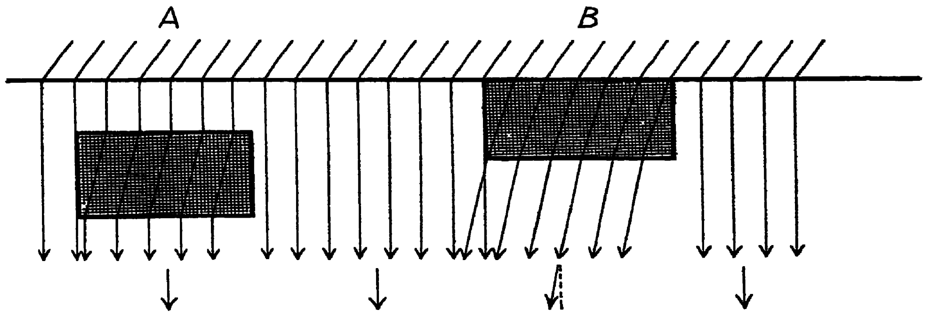
$$N = n_1 \cdot n_2\,,$$

der „mittlere" Brechungskoeffizient dieses Systems ist also gleich dem Produkte der Brechungsindices Luft—disperse Phase und disperse Phase—Dispersionsmittel.

Handelt es sich nicht um kontinuierliche Schichten, sondern um diskontinuierliche, aber gleichmäßig angeordnete Rechtflache, so bleibt

im ersten Falle (Teilchen innerhalb des Dispersionsmittels) der Brechungskoeffizient derselbe (Fig. 124 A). Es finden zwar seitliche Verschiebungen und insbesondere periodische Intensitätsschwächungen und -verstärkungen statt (siehe die verschiedene Dichte der skizzierten Lichtstrahlen an verschiedenen Stellen in Fig. 124), doch bleibt die Richtung der gebrochenen Strahlen und damit ihr Sinusverhältnis konstant. Anders verhält es sich, wenn die Rechtflache (oder auch nur ein Teil derselben) unmittelbar in die Oberfläche zu liegen kommen, wie dies Fig. 124 B veranschaulicht. In diesem Falle erfahrt ein genügend breites Lichtbündel eine zweifache Brechung, wobei die zwei Werte der Brechungskoeffizienten den beiden fur Lamellen charakterisierten Brechungswerten entsprechen.

Fig. 124.



Handelt es sich nun um disperse Systeme, in denen die Teilchen nicht die Form parallel orientierter Rechtflache haben, sondern z. B. kugelformig oder unregelmaßig gestaltet sind, so werden nicht nur zwei, sondern eine beliebig große Zahl von Brechungskoeffizienten erhalten werden konnen In diesen Fallen, welche also durchaus nicht nur die haufigsten, sondern auch die hier fast ausschließlich in Frage kommenden Systeme darstellen, tritt, wie in Kap 1 ausfuhrlich besprochen wurde, seitliche Strahlung infolge von Brechung auf. Ein hineingesandtes Lichtbundel wird bei genugend großer Konzentration der dispersen Phase praktisch nach allen Seiten gebrochen, d. h. das Lichtbundel wird in unendlich viel Einzelstrahlen von unendlich viel verschiedenen Richtungen aufgeteilt. Bekanntlich zeigt sich diese Tatsache äußerlich in der Trübung dieser Systeme und es ergibt sich hieraus, daß ein Mischkörper mit Brechungstrubung im allgemeinen keinen bestimmten, einheitlichen Brechungskoeffizienten haben kann.

Am häufigsten werden Teilchen von größerem Brechungsvermögen als das des Dispersionsmittels als „Sammellinsen“ wirken, speziell wenn sie von kugeliger oder zwei- bis dreifach symmetrischer Gestalt sind; ist ihr Brechungsvermögen umgekehrt kleiner als das des Dispersionsmittels, so werden sie „zerstreuend“ auftreten. Es genügt, auf diese zwei wichtigsten und häufigsten Modi der Brechung in derartigen Systemen hinzuweisen. In beiden Fällen findet offenbar eine Lichtstreuung statt zum mindesten innerhalb der Halbkugel von Richtungen, die im Sinne der Richtung des auffallenden Lichtbündels liegen, und statt eines gebrochenen parallelen Strahls erhält man einen diffusen Lichtkegel von großem Scheitelwinkel.

Experimentell wird die Unmoglichkeit, einen definierten Brechungswert in einem grob dispersen System zu bestimmen, demonstriert etwa durch das Verhalten von Schnee oder andern groben Kristallpulvern. Während die Einzelbestimmung des Brechungsindex der Teilchen zu ihrem Dispersionsmittel wohl möglich ist, erhält man bei der Gesamtbetrachtung solcher Systeme entweder gar keinen Wert (bei großerer Schichtdicke und entsprechender Undurchlässigkeit) oder aber in erster Annäherung beliebige Werte (bei dünner Schicht und unregelmäßiger seitlicher Brechungs- und Reflexionsstrahlung). Nur in einem einzigen speziellen Falle konnen nach C. Christiansen[1]) auch relativ grobdisperse Systeme, wie Kristallpulver, einen einheitlichen mittleren Brechungskoeffizienten geben, dann nämlich, wenn der Brechungswert von disperser Phase und Dispersionsmittel nur in bezug auf bestimmte Wellenlangen des Lichtes verschieden ist. In diesem Falle wird nur ein Teil des Lichtes stark gebrochen und reflektiert, während der übrigbleibende Teil durch das System seitlich hindurchgeht, als wenn es optisch „homogen“ wäre, indessen dabei trotzdem eine Brechung und zwar eine definierte mittlere erleidet. Da weiter unten näher auf diese bemerkenswerte Ausnahme eingegangen werden wird, möge vorliegende Andeutung hier genügen.

---

[1]) C. Christiansen, Ann. d. Physik 23, 298 (1884); 24, 439 (1885).

3. Mittlerer Brechungskoeffizient höher disperser Systeme: Phänomenologisches.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun die Frage nach dem Verhalten von dispersen Systemen, die nicht mehr Brechungs- und Reflexionstrübung, sondern nur noch Beugungtrübung zeigen. Wie oft betont, kann dieses Dispersitätsgebiet optisch charakterisiert werden als dasjenige, in welchem die Periode der Diskontinuität die Dimensionswerte der Lichtwellen erreicht resp. unterschreitet. Es finden also hier zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel selbst keine normalen Brechungsvorgange mehr statt, wohl aber immer noch, entsprechend Kapitel 1 und 2, mannigfaltige Strahlungserscheinungen. Es fragt sich nun, ob in derartigen Systemen von einem definierten „mittleren“ Brechungskoeffizienten gesprochen werden kann.

Zunächst ist daran festzuhalten, daß nicht nur auf Grund der immer wieder vertretenen Kontinuitätsvorstellungen, sondern auch aus optischen Gründen der Übergang zwischen den Brechungsvorgängen in grob dispersen und denen in höher dispersen Systemen ein stetiger sein muß. Denn ebenso wie in der Abbeschen Abbildungstheorie nichtleuchtender Objekte die geometrische Abbildung nur einen Einzelfall der Wellenstörungen darstellt, die ein Lichtstrahl allgemein am Objekt erleidet, ebenso müssen die allgemeinen Eigenschaften der Lichtwellen die Grundlage abgeben sowohl für die Brechungsverhaltnisse in grob dispersen als auch in hoch dispersen Mischkörpern, nur modifiziert durch den neuen Faktor des Verhaltnisses zwischen Dispersitatsgrad und Wellenlänge. Dieses Verhaltnis zur Lichtwellenlange bedingt auch die Tatsache, daß trotz stetigen d. h. nur quantitativen Wachsens des einen Faktors (der Teilchengroße) experimentell qualitative Unterschiede im optischen Verhalten auftreten konnen.

Obgleich eine eingehendere experimentelle Untersuchung über das Verhalten des mittleren Brechungskoeffizienten bei stetig zunehmendem Dispersitätsgrade nicht vorliegt, lassen sich schon jetzt die Haupterscheinungen etwa folgendermaßen charakterisieren[1]) Man denke dabei an die Brechung, die etwa ein dünner intensiver Lichtkegel einer Projektionslampe beim Durchgang durch verschieden disperse Systeme erleidet. Schal-

[1]) Nach eigenen Beobachtungen des Verfassers.

tet man ein grob disperses z. B. aus einigen beliebig orientierten Kristallfragmenten bestehendes System vor, so erhält man in der früher geschilderten Weise für den ganzen Mischungskorper verschiedene Ablenkungen je nach der zufälligen Gestalt und Orientierung der dispersen Phase; der „mittlere“ Brechungskoeffizient ist völlig undefiniert bzw. nicht auffindbar. Bei einem höher dispersen Kristallpulver (in genügend dünner Schicht) tritt die Brechungs- (und Reflexions-) Strahlung auf. Bei Betrachtung des Querschnittes des Lichtstrahls konstatiert man eine allseitige Verbreiterung mit einem Intensitätsmaximum des Lichtes in der Mitte. Von der Seite gesehen verbreitert sich der Lichtstrahl annähernd kegelförmig, aber mit unscharfer Begrenzung. Eine Ablenkung des mittleren intensivsten Teils des Kegels, d. h. ein gemeinschaftliches Brechungsresultat von disperser Phase und Dispersionsmittel ist nicht zu konstatieren. Bei weiter steigendem Dispersitätsgrade und bei Erreichung von Lichtwellendimensionen findet ebenfalls eine Verbreiterung des Lichtbundels und seines Querschnitts statt, indessen zunachst in geringfugigerem Maße als in den vorhergehenden Stadien. Weiterhin wird der Scheitelwinkel des Kegels nach Erreichung eines Maximums zunehmend kleiner, die Grenzen des Lichtkegels definierter, die Verteilung der Lichtintensität innerhalb des Kegels gleichmäßiger. Es tritt hier das in Kapitel 2 ausfuhrlich beschriebene Tyndallphänomen auf. Auch hier ist bisher eine Ablenkung des Lichtstrahls respektive der Lichtkegelachse vom Verlauf im reinen Dispersionsmittel, m. a. W. ein Brechungsvorgang des gesamten Mischkörpers noch nicht beobachtet resp. beschrieben worden. Auf der andern Seite besteht kein Zweifel daruber, daß in diesem Dispersitatsgebiete eine solche Ablenkung des Tyndallkegels stattfinden muß, da, wie weiter unten naher gezeigt werden wird, kolloide Systeme tatsächlich einen Brechungskoeffizienten besitzen, der von dem ihres Dispersionsmittels verschieden ist[1]). In diesem Dispersitätsgebiete eines homogenen Tyn-

[1]) Es braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, wie interessant eine derartige z. B. photographische Untersuchung der Ablenkung des Tyndallkegels durch höher disperse Systeme wäre.

dallkegels wird also das Resultat der gemeinschaftlichen Brechung von disperser Phase und Dispersionsmittel wieder zu einem definierten einheitlichen Brechungskoeffizienten der Mischung führen, anschließend an die ausgesprochenen Brechungserscheinungen in Molekulardispersoiden. Daß in Systemen mit deutlichem, typischem Tyndallphänomen der Brechungskoeffizient wieder ein definierter und einheitlicher wird, zeigt am deutlichsten die bekannte Verwendung des Tyndallphänomens zur makroskopischen Demonstration des Strahlenganges etwa bei Vorlesungsversuchen. Freilich wird hierbei die Frage unerortert gelassen, ob der sichtbare Strahlengang, wie angenommen, dem Brechungsvermögen des reinen Dispersionsmittels entspricht. Es ist allerdings zu vermuten, daß in vielen Fällen die Abweichung der beobachteten Brechung durch den Zutritt der dispersen Phase bei derartigen Versuchen nur sehr geringfügig sein wird.

Noch eine andere Gruppe von Veranderungen geht Hand in Hand mit dem Auftreten eines definierten mittleren Brechungskoeffizienten bei steigendem Dispersitatsgrad. Man übersieht vielfach, daß der Brechungsvorgang eines Lichtstrahls in einem Medium von definiertem Brechungswerte ein Phanomen ist, das bereits in einer sehr dünnen, wennschon durchaus endlichen Oberflächen- resp. Grenzflächenschicht seinen charakteristischen quantitativen Wert erreicht. Der Brechungsvorgang des Lichtes[1]) ist also in diesem Sinne ein Grenzflächenphanomen bei hochdispersen Mischkörpern. Wahrend man vielleicht in übertriebener Weise den Reflexionsvorgang als eine Oberflachenerscheinung aufzufassen pflegt (siehe hierzu § 23, Theorie der Oberflachenfarben), ist die Vorstellung nicht so gelaufig, daß auch ein normaler Lichtbrechungsvorgang sich abspielt in einer zwar keineswegs mathematischen, wohl aber (soweit bekannt) wenigstens einige $\mu\mu$ dicken physischen Grenzschicht zwischen den zwei fraglichen Medien. Der spezifische Brechungsvorgang, insbesondere also sein numerischer Wert, der Brechungskoeffizient bleibt derselbe, wenn man sukzessive die brechende Schicht

[1]) Nicht etwa der Brechungsvorgang beliebiger elektrischer Wellen, wie z. B. die Versuche von F. Braun (Physik. Zeitschr. 5, 199, 1904) an Backsteingittern und Wellen von ca. einem halben Meter Länge zeigen.

(oder auch beide Grenzschichten) bis zu einer kritischen Schichtdicke[1]) verkleinert. Bereits die mittlere optische Beschaffenheit dieser letzten physischen Grenzschicht charakterisiert also den Brechungskoeffizienten. Innerhalb dieser Grenzschicht müssen sich alle die Veränderungen abspielen, welche den normalen linearen Brechungskoeffizienten eines Systems gegenüber seinem angrenzenden Medium bestimmen. Bei Metallen z. B. ist der Brechungsindex schon bei 100 $\mu\mu$ als konstant anzusehen (siehe oben S. 71). Nun kann aber in einem Mischkörper nur dann eine völlige Übereinstimmung der Oberflächenschicht mit dem übrigen Anteil und damit eine Definition des Brechungskoeffizienten schon in der Grenzfläche erwartet werden, wenn die Teilchen der dispersen Phase wesentlich kleiner sind als die Dicke dieser Grenzschicht, so daß die letztere bereits ein vollständiges disperses System darstellt. Man kann also auch diese Beschränkung des Brechungsvorganges auf eine dünne Grenzschicht als typisch für einen Mischkörper mit definiertem Brechungskoeffizienten betrachten, und erwarten, daß mit steigendem Dispersitätsgrad sowohl die bezeichnete kritische Schichtdicke abnehmen als auch der Abfall des Brechungswertes innerhalb der Schicht ein steilerer sein wird. Auch diese Frage scheint einer experimentellen Prüfung nicht unzugänglich[2]).

4. Mittlerer Brechungskoeffizient höher disperser Systeme; Theoretisches.

Während also die phänomenologische Betrachtung der Brechungserscheinungen in Systemen stetig zunehmenden Dispersitätsgrades mit Sicherheit ergibt, daß in hoher dispersen Mischkörpern in der Tat von einem definierten mittleren Brechungskoeffizient gesprochen werden kann, ist die theoretische Verknüpfung

[1]) Über die Änderung des Brechungswertes innerhalb dieser kritischen Schicht siehe z. B. S. 71.

[2]) Übrigens führen diese Überlegungen zu interessanten Folgerungen bezüglich der Variabilität der Brechung in diesen Grenzflächen infolge von Adsorptionserscheinungen, die bekanntlich speziell bei kolloiden Systemen in größerem Maße auch an der Grenzfläche Flüssigkeit—Gas auftreten (Pepton-, Seifen-, Farbstoffhäutchen usw.).

dieser Erscheinungsreihe keineswegs einfach. Ja die Tatsache, daß nicht molekulardisperse Systeme einen gemeinschaftlichen mittleren Brechungskoeffizienten zeigen können, ist zu Zeiten so bemerkenswert erschienen, daß z. B. C. Christiansen, ein Forscher, der hervorragende Untersuchungen auf diesem Grenzgebiet geliefert hat, den Ausspruch tat, hier „eine neue Eigenschaft des Lichtes“ vor sich zu sehen. Als eins der Hauptmomente einer allgemeineren Theorie der gemeinschaftlichen Brechung in höher dispersen Mischkörpern muß hervorgehoben werden, daß in ihr nicht ohne weiteres der Wert des Brechungskoeffizienten auftreten muß, den die disperse Phase in Masse, d. h. in nicht dispersem Zustande hat. Denn einerseits variiert, wie bereits oben S. 71 ff., bei Besprechung der Trübungserscheinungen in Metallsolen berichtet wurde, der Brechungskoeffizient wesentlich mit der Schichtdicke resp. dem Dispersitätsgrade. Soweit bekannt, nimmt er stark ab mit abnehmender Schichtdicke, resp. zunehmendem Dispersitätsgrade. (Daß dies nicht nur für metallische Schichten gilt, zeigen u. a. die Messungen von P. Drude, l. c., an Seifenhäutchen.) Der Brechungskoeffizient der dispersen Phase müßte also in höher dispersen Systemen im allgemeinen kleinere Werte haben. Sodann aber ist zu bedenken, daß definitionsgemäß das Licht in einer hochdispersen Phase keine normale Brechung mehr erleidet, so daß schon aus diesem Grunde die normalen Brechungswerte der dispersen Phase nicht direkt verwendet werden konnen. Ferner tritt als wesentlich neues Moment der Einfluß der Konzentration der dispersen Phase auf den Brechungskoeffizient des Gemisches auf, ein Einfluß, der weder bei dem definierten Brechungswert der makroskopisch groben Schichtung noch fur den undefinierten diffusen Brechungsvorgang des unregelmaßig zusammengesetzten groben Dispersoids von wesentlicher Bedeutung ist.

Es müssen also allgemeinere Beziehungen zwischen den dispersen Teilchen und den Lichtwellen herangezogen werden, die von derselben Art sein müssen wie diejenigen, welche den Brechungsvorgang uberhaupt, d. h. auch in einem völlig einheitlichen Medium veranlassen. Bei der elektromagnetischen Natur der Lichtwellen muß daher eine solche Theorie der Brechung in Mischkörpern auch eine elektromagnetische sein, und in der Tat fußen alle erfolgreicheren Erörterungen dieser

Art von Cl. Maxwell, L. Lorenz—H. A. Lorentz, Lord Rayleigh, A. Lampa usw. bis auf O. Wiener auf dieser Grundlage. Es würde nun in der Tat zu weit führen, hier ausführlich auf alle diese Untersuchungen einzugehen; nur ein Teil ihrer Resultate, die einer experimentellen Verifizierung zugängig sind, soll hier mitgeteilt werden. Insbesondere aber wäre mit einer ausführlichen Darstellung dieser bisherigen Theorien gerade für die Erkenntnis der Wirkungsweise des hier im Mittelpunkte stehenden Faktors, des Dispersitätsgrades, nur wenig gewonnen, da gerade diese Beziehung anscheinend bisher noch nicht oder doch nur indirekt untersucht worden ist. Denn auch in der neueren, außerordentlich allgemeinen und umfassenden Theorie der Lichtbrechung in Mischkörpern von O. Wiener[1]) ist eine direkte Beziehung zwischen Dispersitätsgrad und Refraktionskonstante nicht entwickelt resp. nicht direkt ausgesprochen worden. Vielmehr ist bei den großen Schwierigkeiten einer derartigen theoretischen Behandlung die Beschränkung auf bestimmte mittlere Dispersitätswerte und auf einfachere numerische Verhältnisse, z. B. zwischen den in Frage kommenden Schichtdicken von disperser Phase, Dispersionsmittel, Gesamtoberfläche zum angrenzenden Medium, zwischen Teilchengroße und Teilchenabstand etc., notwendig[2]). Zwar bezieht sich auch diese Theorie auf Dispersoide, deren Teilchengroße klein ist gegenuber der Wellenlange des Lichtes, sie könnte also unzweifelhaft nicht nur auf molekulardisperse, sondern auch auf kolloide Systeme Anwendung finden. Ja man könnte erwarten, daß das Gebiet der Kolloide ganz besonders fur die Prüfung der Wienerschen Theorie in Frage käme, da es gemäß diesem Forscher (l. c. 1912, S. 600 ff.) nach der andern Seite „noch einer besonderen Betrachtung bedarf, inwie-

[1]) O. Wiener, Physikal. Zeitschr. 5, 332 (1904); Ber. Akad. d. Wiss. Leipzig 61, 113 (1909); 62, 256 (1910); Abhandl. d. sachs. Ak. d. Wiss. 33, Nr. 6, Leipzig 1912.

[2]) Siehe O. Wiener, l. c. 1912, S. 544, 546ff., 557; ferner 580ff., 599. — Soweit es dem Verfasser möglich ist, diese überaus schwierigen Verhaltnisse zu übersehen, hält er es nicht für ausgeschlossen, daß in dem „Formfaktor" O. Wieners (ein Faktor, der dem Einfluß der verschiedenen Gestalt der Teilchen auf die Brechung Rechnung tragen soll) zum Teil der Faktor der Teilchengröße (innerhalb des angenommenen Dimensionsgebietes) mit enthalten ist.

fern die hier entwickelte Theorie auf chemische Atome und Moleküle angewandt werden darf.“ Nur wurden in dieser Theorie noch nicht die Übergangserscheinungen zwischen den undefinierten Brechungsverhältnissen in grob dispersen Systemen und dem Eintreten definierter Verhältnisse bei kolloiden und molekularen Dispersoiden berücksichtigt, und ebenfalls wurden die vielleicht implizite in ihr enthaltenen Beziehungen zum Dispersitätsgrade noch nicht entwickelt.

Bekanntlich kann man auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie nach dem Vorgang von Cl. Maxwell statt des Quadrates des Brechungskoeffizienten den Wert der Dielektrizitätskonstante setzen, falls man entweder den Brechungsindex für eine unendlich große Wellenlänge wählt, oder aber, wie dies in neueren Arbeiten häufig zu finden ist, die Dielektrizitätskonstante von Teilchen wählt, die ihrerseits klein sind gegenüber den in Betracht kommenden Wellenlängen. Es ist also $n^2 = \varepsilon$, wobei ε^2 die D. K. bezeichnen soll. O. Wiener leitet nun eine Reihe von Gleichungen ab, in denen er die mittlere D. K. ε_m eines Dispersoids oder „Mischkörpers“ definiert mit den Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 der Komponenten des zunächst zweiteilig gedachten Systems, den Volumverhältnissen der Komponenten und einigen Konstanten. Von besonderer Wichtigkeit ist nun, daß je nach der speziellen Gestalt des Systems resp. der dispersen Phase (Schichten, Stabchen, Kugeln, Zylinder etc) die Ableitungen fur die mittlere D. K. resp. den mittleren Brechungsindex N verschiedene Gleichungen ergeben. Bei stark anisodimensionalen Teilchen, speziell also bei Lamellen und Stabchen, ergeben sich dabei interessanterweise verschiedene Formeln, je nach der Lage der dispersen Phase zum einfallenden Strahl, es tritt m. a. W. hier der Fall der Doppelbrechung, auf den in § 26 näher eingegangen werden wird, ein.

Als allgemeinste Gleichung für die D. K. eines Mischkörpers findet O. Wiener

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_u}{\varepsilon_m - 2\varepsilon_u} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_u} + \delta_2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_u}.$$

Hierin ist ε_m die mittlere D. K. des Mischkörpers, ε_1 und ε_2 die D. K. der dispersen Phase (ε_1) und des Dispersionsmittels (ε_2); ε_u ist eine Große von allgemein schwierig

zu definierender physikalischer Bedeutung, die jedoch bei isotroper Anordnung im System die Bedeutung der D. K. des angrenzenden, das ganze System umgebenden Mittels hat. Bei Berechnung spezieller Fälle (s. w. u.) nimmt sie resp. ihr doppelter Wert $2\varepsilon_u = u$ den Charakter einer Konstanten an, welche insbesondere den Einfluß der Form der dispersen Teilchen auf die mittlere D K. zum Ausdruck bringt („Formkoeffizient"). Ferner ist δ_1 das Volumverhältnis von disperser Phase zum Gesamtvolum des Systems, δ_2 das Volumverhältnis des Dispersionsmittels zum Gesamtvolum; es gilt somit die Gleichung

$$\delta_1 + \delta_2 = 1.$$

Folgende Zusammenstellung zeigt nun einige der wichtigeren Mischformeln, wie sie O. Wiener bei der Berechnung spezieller Falle aus der genannten allgemeinen Gleichung abgeleitet hat[1]).

Gestalt der dispersen Phase	$2\varepsilon_u = u$	Mischformel
Schichten oder Stäbchen, ‖ zu den Kraftlinien	∞	$\varepsilon_m = \delta_1\varepsilon_1 + \delta_2\varepsilon_2$
Schichten, ⊥ zu den Kraftlinien	0	$\frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} + \frac{\delta_2}{\varepsilon_2}$
Zylinder, ⊥ zu den Kraftlinien	ε_2	$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + \varepsilon_2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$
Kugeln . . .	$2\varepsilon_2$	$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$

Der wichtigste, für normale Dispersoide in Frage kommende Fall ist der letzte, der das Verhalten von Kugeln in einem andern Dielektrikum darstellt. Fur die mittlere D. K. $= \varepsilon_m$ ergibt sich aus ihr explizit

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \frac{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) - 2d_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) - d_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}.$$

Für den mittleren Brechungskoeffizienten $N = \sqrt{\varepsilon_m}$ folgt also in bezug auf die Brechungswerte der Komponenten n_1 und n_2

$$N = n_2 \sqrt{\frac{(n_1^2 + 2n_2^2) - 2d_1(n_1^2 - n_2^2)}{(n_1^2 + 2n_2^2) - d_1(n_1^2 - n_2^2)}}$$

[1]) Weitere Falle siehe die zit. Abhandlung.

resp. bei

$$n_1^2 + 2n_2^2 = A$$
$$n_1^2 - n_2^2 = B_1$$
$$N = n_2\sqrt{\frac{A_1 - 2d_1 B}{A - d_1 b}}.$$

Eine direkte experimentelle Prüfung dieser interessanten Formel von O. Wiener[1]) scheint bisher noch nicht vorgenommen worden zu sein; nur das Verhalten der D. K. von makroskopischen Mischungen verschiedener Hartgummikugeln, Würfeln usw. ist von E. Ficker[2]) geprüft worden. Das Hauptinteresse der Wienerschen Untersuchungen bezieht sich auf die Variation der Formzahl u z. B. mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung etwa in homologen Reihen usw., Beziehungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Über einige neuere Gleichungen von R. Wintgen und G. Wiegner zur Darstellung des mittleren Brechungskoeffizienten kolloider Systeme aus den Brechungswerten ihrer Komponenten vgl. den übernächsten Abschnitt 6.

5. Mischungsformeln bei Molekulardispersoiden. In bezug auf den Wert des mittleren Brechungskoeffizienten verhalten sich Molekulardispersoide, speziell Gas- und Flüssigkeitsgemische bekanntlich vielfach derart, daß die Brechung des Mischkörpers nach der algebraischen Mischungsregel aus den Brechungswerten des Komponenten berechnet werden kann Sind n_1 und n_2 die Brechungskoeffizienten der zwei Bestandteile, p_1 und p_2 ihre Gewichtsteile und P das Gesamtgewicht ihrer Mischung, so ergibt sich der mittlere Brechungskoeffizient in erster Annaherung als

$$N = \frac{n_1 p_1 + n_2 p_2}{P}$$

---

1) Die Formel in obiger Gestalt findet sich nicht in den Wienerschen Abhandlungen; doch ergibt sie sich beim Auflosen der in obiger Tabelle gegebenen Wienerschen Formel nach ε_m Aus der allgemeinen Mischungsgleichung folgt ubrigens

$$N = \sqrt{\frac{(n_1^2 n_2^2) + u(\delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2)}{u + \delta_1 n_2^2 + \delta_2 n_1^2}},$$

worin u der Formkoeffizient ist.

2) E. Ficker, Ann. d. Physik 31, 365, 1910.

Diese Biot-Aragosche Mischungsformel gilt ziemlich gut für Gasgemische[1]), schon weniger auch fur Flüssigkeitsgemische[2]) und für Losungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. Es scheint, als wenn in Gasgemischen die Formel darum am weitesten gilt, weil hier vermutlich die höchstdispersen Mischkörper vorliegen. Dies ist theoretisch von besonderem Interesse, weil dies vollkommen additive Verhalten offenbar dem Grenzfall entspricht, den ein disperses System in bezug auf seinen mittleren Brechungskoeffizienten erreichen kann. Die elektromagnetischen Vorgänge, welche bei der Lichtbrechung eintreten und die je nach der Beschaffenheit des Komponenten variieren, finden also hier bei den einzelnen Teilchen des Systems völlig unabhängig voneinander statt. — Eine systematische Prüfung der Biot-Aragoschen Mischungsformel mit Hinblick auf eine event. Verknüpfung des Betrags der Abweichung mit der Molekulargröße etc. scheint bisher nicht vorgenommen worden zu sein.

Wohl aber ist in eingehendster und mannigfaltigster Weise die Beziehung des Brechungswertes mit der Dichte der betreffenden Stoffe geprüft worden, derart, daß alle heute in größerem Umfang benutzten Mischungsformeln diesen Faktor enthalten. Es geht diese Tatsache bekanntlich zurück auf Newton und Laplace, die auf Grund der Emissionstheorie zu dem Schluß gelangten, daß das Quadrat des Brechungskoeffizienten minus 1 direkt proportional der Dichte wäre. Für den mittleren Brechungskoeffizienten von Mischkörpern würde sich dann ergeben

$$P \cdot \frac{N^2 - 1}{D} = p_1 \cdot \frac{n_1^2 - 1}{d_1} + p_2 \cdot \frac{n_2^2 - 1}{d_2} \quad .$$

---

1) Der Brechungskoeffizient der Luft z. B. ergibt sich aus dem ihrer Bestandteile zu $\frac{1 \times 1\,000272 + 4 \times 1\,000300}{5} = 1.000294$, d. i. zu demselben Wert wie dem bei der Beobachtung gefundenen.

2) Z. B. ergibt sich für eine Mischung von 22 Gewichtsteilen Äthylalkohol + 88 Gewichtsteilen Amylalkohol nach der einfachen Mischungsformel N = 1.3963, während die direkte Beobachtung (H. Landolt, Pogg. Ann. 123, 595, 1864) den Wert 1.3961 zeigt. — Näheres über den Geltungsbereich dieser und der folgenden Formeln siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. 2. Aufl. 1, 407 ff.; ferner D. O. Chwolson, Lehrb. II, S. 393 usw.

worin P das Gesamtgewicht der Mischung, D ihre Dichte, N der mittlere Brechungskoeffizient, p_1, p_2.... die Gewichte der Bestandteile, n_1, n_2.... ihre Brechungskoeffizienten und d_1, d_2.... ihre Dichten darstellen. Da diese Formel schlecht mit der Erfahrung übereinstimmt, wurden in der Folge verschiedene andere vorgeschlagen, z. B.

$$P \cdot \frac{N-1}{D} = p_1 \frac{n_1 - 1}{d_1} + p_2 \frac{n_2 - 1}{d_2} \dots\dots$$

(Dale und Gladstone)

$$P \cdot \frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{D} = p_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} + p_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \dots\dots$$

(Lorenz—Lorentz).

Man bezeichnet dabei die für beliebige Konzentrationen sich ergebenden Ausdrucke $\frac{N-1}{D}$, $\frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{D}$ usw. als „spezifische Refraktionen" $= R$ der betreffenden Mischkorper.

Alle diese Formeln bewahrten sich nur in mäßigem Umfang. Eine weitere Entwicklung fanden sie zunachst durch E. Ketteler, der statt des konstanten Wertes 2 im Nenner der Lorenz—Lorentzschen Formel eine Variable x setzte und endlich durch O. Wiener (l. c.), der zeigte, daß sowohl die Newtonsche als auch die Lorenz—Lorentzsche Formel sich als Einzelfalle seiner allgemeinen Gleichungen darstellen lassen. Die Wienersche Formzahl u entspricht dabei mathematisch der Kettelerschen Große x. Eine umfassendere Prüfung der Wienerschen Theorie speziell fur die Berechnung des mittleren Brechungskoeffizienten von molekularen Mischungen liegt indessen noch nicht vor.

Allgemein kann man nun aber mit Wilh. Ostwald[1]) fragen, ob die Beziehung des Brechungskoeffizienten gerade und vorzugsweise mit der Dichte der betreffenden Stoffe tatsachlich so besonders geeignet ist, den Brechungskoeffizienten zu charakterisieren. Man konnte z. B. die Funktion Brechungskoeffizient—Wellenlange (Dispersion) oder auch die: Brechungskoeffizient—Temperatur von vornherein als durchaus nicht weniger wichtig oder kennzeichnend ansehen.

---

1) Wilh. Ostwald, Lehrb. 2 Aufl. I, S. 423.

Speziell aber erscheint für die Berechnung des mittleren Brechungskoeffizienten in Mischkorpern oder Dispersoiden die Hereinbeziehung der Dichte der Bestandteile zunächst als eine unnötige neue Komplikation. In der Tat geht nun auch die Wienersche Theorie, wie aus obigen Formeln ersichtlich, von Volumverhältnissen aus, und ergibt erst bei speziellen Bedingungen die Gleichungen, in welchen die Dichte auftritt Dies ist unzweifelhaft eine ganz wesentliche Neuerung in der bisherigen Theorie des Brechungsvermögens von Mischkörpern.

Es wird im folgenden Paragraphen gezeigt werden, daß in gewissen Fällen von nicht molekulardispersen Systemen einerseits die spezielle Lorenz—Lorentzsche Dichtefunktion und die ihr entsprechende Mischungsregel, andrerseits aber auch die einfache Biot-Aragosche Mischungsgleichung in erster Annäherung gilt. Der letztere Fall erscheint für die allgemeine Dispersoidchemie ungleich interessanter und wichtiger.

6. Gleichungen von R. Wintgen und G. Wiegner.

In neuerer Zeit haben nun R Wintgen[1]) und G. Wiegner[2]) Gleichungen fur den mittleren Brechungskoeffizienten insbesondere kolloider Mischkorper aufgestellt. Beide Forscher gehen von Betrachtungen aus, wie sie fur das Verhalten maximal disperser, also molekularer Mischkorper im vorangehenden Abschnitt gegeben wurden und extrapolieren also von dieser Seite aus auf das Verhalten grober disperser Systeme. R. Wintgen betrachtet die Zeit, die ein Lichtstrahl zum Durchlaufen eines kolloiden Systems braucht, als gleich der Summe der Zeiten, die zum Durchlaufen der einzelnen Komponenten (disperse Phase + Dispersionsmittel) gebraucht wird. Die Zeit, die der Lichtstrahl speziell zum Durchlaufen der dispersen Phase braucht, wird proportinal seinem Wege, die Weglange ihrerseits aber proportional dem gesamten Volum der dispersen Phase gesetzt. Sind T_D, T_S und T_W die Zeiten, welche das Licht braucht, um das ganze disperse System, die disperse Phase und das Dispersionsmittel zu durchlaufen, so ist also zunächst

$$T_D = T_S + T_W \qquad \text{(a)}$$

[1]) R. Wintgen, Koll. Beih. 7, 251, 1915

[2]) G. Wiegner, Koll.-Zeitschr 20 7, 1917.

Sind weiterhin

N_D, N_S und N_W die entsprechenden Brechungskoeffizienten,

V_D, V_S und V_W die entsprechenden spezifischen Volumina (die reziproken Dichten),

P_g der Gewichts-Prozentgehalt (g in 100 g),

P_V der Volum-Prozentgehalt (g in 100 ccm),

so ergibt sich

$$T_S = K_S \cdot P_g \cdot V_S \cdot N_S \qquad (b)$$

$$T_W = K_W \cdot (100 - P_g) \cdot V_W \cdot N_W \qquad (c)$$

$$T_D = K_D \cdot 100\, V_g \cdot N_D \qquad (d)$$

beziehungsweise nach Einsetzen von (b), (c) und (d) in (a)

$$N_D \cdot V_D = \frac{K_W}{K_D} \cdot N_W \cdot V_W + P_g \cdot \frac{K_S \cdot N_S \cdot V_S - K_W \cdot N_W \cdot V_W}{100\, K_D} \qquad (e)$$

Für ein gegebenes Kolloid variierender Konzentration vereinfacht sich die Gleichung in

$$N_D \cdot V_D = K_1 + K_2 \cdot P_g \qquad (1)$$

in Worten: Das Produkt aus Brechungskoeffizienten des kolloiden Systems und seinem spezifischen Volum ist eine lineare Funktion des Gewichts-Prozentgehaltes.

Noch einfacher wird die Beziehung, wenn man von vornherein die Konzentration in Volumprozenten ausdrückt. Man erhält

$$N_D = K_3 + K_4 \cdot P_V \qquad (2)$$

der Brechungskoeffizient des Mischkorpers ist also eine lineare Funktion des Volum-Prozentgehaltes.

G. Wiegner erhebt einige Einwande gegen diese Betrachtungsweise, die speziell den in der dispersen Phase zuruckgelegten Lichtweg als direkt proportional dem Gesamtvolum der dispersen Phase ansieht. Er vermutet eine verwickeltere Funktion. Seinerseits geht er von der Voraussetzung aus, daß das Brechungsvermogen mehr von der Beschaffenheit des Molekuls als von seiner Anordnung z. B. zu größeren kolloiden Komplexen bestimmt wird. Auch seinerseits nimmt er, anschließend an das Verhalten molekulardisperser Lösungen, eine additive Mischungsregel an. Ferner wird vorausgesetzt, daß die konsumptive Absorption der dispersen Phase und ebenfalls ihre seitliche Strahlung zu vernachlässigen ist. Die Gleichungen gelten also nicht für Metallsole und strengge-

nommen eigentlich auch nicht für Sole mit intensiver spezifischer Absorption, also von Farbstoffcharakter.

Unter Beibehaltung der voranstehenden Bezeichnungen erhält G. Wiegner für die beiden Fälle (Gewichts- resp. Volum-Prozent) die Gleichungen:

$$N_D \cdot V_D = N_W \cdot V_W + \frac{P_g}{100} (N_S \cdot V_S \cdot - N_W \cdot V_W) \qquad (3)$$

$$N_D = N_W + \frac{P_V \cdot V_S}{100} (N_S - N_W) \qquad (4)$$

Nun ist in vielen Fällen der Brechungskoeffizient der dispersen Phase nicht direkt meßbar. Wohl aber kann man ihn aus der Dichte berechnen unter Benutzung irgendeiner der im vorangehenden Abschnitt angeführten Beziehungen zwischen Dichte und Brechung, z. B. aus den verschiedenen Ausdrücken für die spezifische Refraktion R. Folgende Tabelle 62 nach G. Wiegner zeigt dies Verfahren, wobei Messungen von R. Wintgen (s. w. u.) zugrunde liegen

Tab. 62

Brechungskoeffizient der dispersen Phase, extrapoliert aus der spezif. Refraktion des Mischkorpers, nach G. Wiegner

	$R = \frac{N-1}{D}$ Mittelwert	$R' = \frac{N^2-1}{N^2+2} \frac{1}{D}$ Mittelwert	D beobachtet für die disperse Phase	N · berechnef aus R	aus R′
Arsentrisulfid	0.407	0.237	3.2231	2 312	3.272
Eisenhydroxyd	0.317	0.187	2 8389	1.900	2 060

Man erkennt, daß je nach dem benutzten Ausdruck fur die spezifische Refraktion sich erheblich verschiedene Werte für den Brechungskoeffizienten der dispersen Phase ergeben, besonders im Falle des schon sehr intensiv absorbierenden Arsentrisulfids, so daß diese Extrapolation ziemlich unsicher erscheint.

Auch die Wiegnerschen Gleichungen stellen also, ähnlich denen von Wintgen, lineare Funktionen des Brechungskoeffizienten dar. In beiden Betrachtungen wird zunächst die

Rolle des Dispersitätsgrades nicht mit berücksichtigt. Wie die Ausführungen der vorangehenden Abschnitte zeigen, ist ein solcher Einfluß freilich auch nur dann zu erwarten, wenn es sich um Systeme mit ausgesprochener spezifischer Absorption und entsprechender Variation der optischen Konstanten mit der Schichtdicke handelt. Man wird also speziell bei Metallsolen und Farbstoffsolen Einflüsse des Dispersitätsgrades auf den mittleren Brechungskoeffizienten erwarten können.

Über die Brauchbarkeit obiger Gleichungen zur rechnerischen Darstellung der Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten kolloider Lösungen von ihrem Gehalte vgl. w. u. § 25, Abschn. 4.

7. Allgemeines über Dispersion in Dispersoiden.

Unter optischer Dispersion versteht man bekanntlich die Variation des Brechungsindex mit der Wellenlänge des zur Brechung kommenden Lichtes. Im allgemeinen nimmt dabei der Brechungskoeffizient zu mit a b n e h m e n d e r Wellenlänge, so daß die Brechung im Violett am größten, im Rot am kleinsten ist. Die D i f f e r e n z zwischen der größten und der kleinsten Ablenkung je nach der Wellenlänge ist von Stoff zu Stoff verschieden usw.

Die Dispersion in Dispersoiden muß sich nun zusammensetzen aus den einzelnen Dispersionskurven von disperser Phase und Dispersionsmittel. In welcher Weise die m i t t l e r e Dispersionskurve eines Dispersoids abgeleitet werden kann aus den Dispersionsfunktionen der Einzelphasen, ist ein auch für die einfachsten Fälle noch völlig unentschiedenes Problem. Es ist dies nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß selbst die mathematische Fassung der e i n z e l n e n Dispersionskurven, z. B. der Gase, noch nicht in allgemeiner und endgültig anerkannter Form gefunden worden ist[1]). Allgemein läßt sich also vorläufig gar nichts über quantitative Beziehungen zwischen der mittleren Dispersion eines Mischkörpers und der seiner Bestandteile aussagen.

---

[1]) A. P f l ü g e r sagt über die Dispersionstheorien: „Die Zahl der Theorien ist Legion. Wir können aber die Bemerkung nicht unter-

Dagegen erscheinen phänomenologisch zwei besondere Fälle von Dispersion in dispersen Systemen von vornherein besonders interessant. Der eine Fall wird dargestellt durch Systeme, in denen disperse Phase und Dispersionsmittel sehr ähnlich verlaufende und dabei sich schneidende Dispersionskurven haben. Dann ergibt sich, daß ein Teil des gemischten Lichtes ohne Brechung durch das System hindurchgeht, während der andere komplementäre Teil seitlich gebrochen resp. auch reflektiert wird. Unter derartigen Verhältnissen müssen m. a. W. Farbenerscheinungen nur infolge der speziellen Beschaffenheit der Brechungsverhältnisse auftreten. In der Tat sind von C. Christiansen zuerst solche Phänomene beobachtet worden, und sie wurden in § 20 als „Brechungsfarben" eingehender geschildert.

Eine zweite besondere Gruppe von Dispersionserscheinungen kann man bei Metalldispersoiden resp. überhaupt bei intensiv gefärbten Dispersoiden z. B. auch bei Farbstoffsolen erwarten. Bekanntlich zeigen diese Stoffe (auch in nicht dispersem Zustande) die Erscheinung der anomalen Dispersion; der Wert des Brechungsindex nimmt nicht stetig ab mit zunehmender Wellenlange, sondern steigt z. B. plötzlich in einem gewissen langwelligeren Spektralbezirk[1]), um dann wieder abzufallen. Nach den Untersuchungen von A. Kundt u. a. wissen wir, daß dieses Spektralgebiet anomaler Dispersion gerade auch dasjenige ist, in dem die starkste Absorption des Lichtes stattfindet, und daß ganz allgemein die Stärke der Anomalie der Dispersion zuzunehmen pflegt mit wachsendem Absorptionsvermogen, d. h. allgemein mit der Intensitat der farbenden Kraft. Die theoretische Metalloptik trägt diesen engen Beziehungen zwischen Brechung und Absorption dadurch Rechnung, daß sie in ihren Formeln statt mit dem gewohnlichen Brechungsindex mit dem sogenannten „komplexen" Wert desselben rechnet, indem sie

$$n' = n\,(1 - i\gamma)$$

drücken, daß die auf eine klare und verständliche Darstellung verwendete Sorgfalt bei vielen Autoren leider nur im umgekehrten Verhältnis zu der Zahl und Lange der Abhandlungen steht. Ihr Studium ist aus diesem Grunde recht mühsam und unerfreulich" (Kaysers Handb. d. Spektroskopie IV, S. 268, 1908).

[1]) Näheres uber anomale Dispersion siehe die Lehrbücher.

setzt, worin χ der „Extinktionsindex" des betreffenden stark absorbierenden Stoffes ist. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Lehrbucher der Metallpolitik hingewiesen werden[1]; vgl. auch § 18 und 23.

Die Frage ist nun offenbar von großem Interesse, ob auch in Dispersoiden, deren disperse Phase aus einem Stoff mit anomaler Dispersion besteht, die letztere Erscheinung fortbesteht und in welcher Weise sie durch das Dispersionsmittel, ferner vielleicht aber auch durch den Dispersitätsgrad etc. modifiziert wird. Wie sich aus dem folgenden Paragraphen ergeben wird, ist zur Zeit das experimentelle Material zur Diskussion dieser Frage noch sehr geringfugig.

8. Zur Methodik der Refraktionsbestimmungen. Die numerische Bestimmung des Brechungsindex und der Dispersion kann auf außerordentlich vielfache Weise vorgenommen werden. Zunachst kommen für kolloide Systeme die einfacheren direkten Bestimmungen der Ablenkungswinkel z. B. in Glashohlprismen, aber auch in prismenformigen Gelstücken (z. B. Kieselgel- oder Gelatineprismen) in Betracht Fur die weitaus haufigsten Falle flussiger Kolloide sind die bekannten verschiedenen Refraktometer, insbesondere die Eintauchrefraktometer nach C. Pulfrich etc. viel verwendet worden, namentlich auch fur angewandte und technische Zwecke, wie fur Harnanalysen (Eiweißbestimmung), Milch- und Gerbstoffanalyse etc Eine ausfuhrliche Beschreibung und Zusammenstellung solcher Apparate und Methoden findet sich in dem „Refraktometrischen Hilfsbuch" von W. Roth und F Eisenlohr, Leipzig 1911, vgl auch Wilh Ostwald-Luther-Drucker, Hand- und Hilfsbuch, 3. Aufl, Leipzig 1911, Kap Lichtbrechung, daselbst die Einzelheiten.

Von besonderer Bedeutung auch fur die Refraktometrie der Kolloide ist nun ein neuer Apparat von F Lowe[2]), das

---

[1]) Siehe z B. A. Pfluger, Kaysers Handb d Spektrosk IV, 268 ff. 1908; daselbst reichliche Literatur.

[2] F. Lowe, Z. f. Instrumentenkunde 30, 321 (1910); Koll.-Zeitschr. 11, 226 (1912). Ferner R Marc, Chem. Ztg. 36, 537 (1912), Koll.-Zeitschr. 11, 195 (1912).

sog. Interferometer, darum, weil seine Empfindlichkeit bis ca. 60mal großer ist als diejenige z. B. des bekannten Pulfrichschen Eintauchrefraktometers. Das Prinzip des Apparates beruht auf der Wanderung von Interferenzstreifen, die durch eine Fraunhofersche Beugungserscheinung in einem Fernrohr hervorgerufen werden, und die schon bei minimaler Anderung der Brechungskoeffizienten eine deutliche Lageveränderung zeigen. Verglichen wird die Lage der Interferenzstreifen in der Versuchsflüssigkeit mit der Lage dieser Streifen in reinem Wasser. Eine nähere Beschreibung des natürlich auch für nichtkolloide Systeme verwendbaren Apparates würde hier zu weit fuhren. Es sei nur hervorgehoben, daß seine Brauchbarkeit für die Bestimmung der Lichtbrechung speziell in Kolloiden durch besondere Untersuchungen von R. Marc (siehe letzte Anmerkung sowie den nächsten Paragraphen) dargetan worden ist. Für künftige Untersuchungen ist dieser Apparat also besonders zu empfehlen. Uber die möglicherweise nicht immer zweckmäßige Verwendung des Pulfrich-Refraktometers speziell bei der Untersuchung gröberer Dispersoide vgl. die Anmerkung auf übernächster Seite.

§ 25. Spezielles über Brechung und Dispersion in Kolloiden.

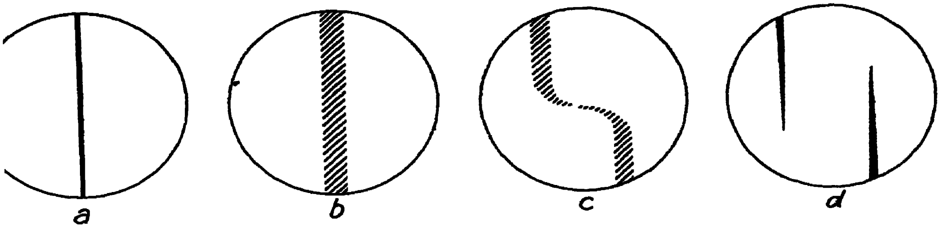
1. Brechung und Dispersion in groben Suspensionen; „Pulverrefraktion".

Von C. Christiansen[1]) sind an durch mechanische Zertrummerung erhaltenen Pulvern von Glas, NaCl usw. einige sehr interessante, schon oben erwahnte Brechungsphänomene beobachtet worden. Nimmt man z B. ein Pulver von Spiegelglas mit dem Brechungsindex 1.52, so kann man aus einem Gemisch von Benzol (n = 1.5) und Schwefelkohlenstoff (n = 1.6) ein Dispersionsmittel herstellen, das denselben Brechungsindex (1.52) besitzt wie die disperse Phase, das Glaspulver. Nimmt man die Mischung sukzessiv vor, so erscheint das System zu-

[1]) C. Christiansen, Ann. d. Physik 23, 298 (1884); 24, 439 (1885).

nächst weiß, es zeigt die bekannte Brechungs- und Reflexionstrübung und ergibt keinen definierten mittleren Brechungsindex. Ist man in der Nähe der Übereinstimmung der Brechungsindices, so verblaßt die Trübung und es treten Farben auf. Auf die Gründe ihres Entstehens ist in § 20 näher eingegangen worden; von besonderer Bedeutung hier ist nur der Umstand, daß diese „Brechungsfarben“ bei bestimmten hohen Dispersitätswerten der Pulver, den höchsten, die sich durch mechanische Zertrümmerung und Schlämmung herstellen ließen, weniger ausgesprochen werden. „Bei den feinsten durch Schlämmen zu erhaltenden Pulvern geht (schließlich) ein breiter Lichtstreif hindurch, und man kann die

Fig. 125.



Zerkleinerung so weit treiben, daß fast das ganze Spektrum durch eine Dicke von mehreren Millimetern gehen kann. Das Licht geht dann durch diese Mischung wie durch einen optisch homogenen Körper, man erkennt z. B. die Fraunhoferschen Linien deutlich — — Es muß dies als eine neue Eigenschaft des Lichtes betrachtet werden, und ich sehe darin einen Beweis dafür, daß Mischungen von feinen Pulvern und Flüssigkeiten sich unter Umständen wie Mischungen von Wasser und Alkohol verhalten, daß somit das Brechungsverhältnis der Mischung von dem der Bestandteile verschieden ist“ (C. Christiansen, l. c.). Es ist dies der Schluß, zu dem auch die theoretischen Ausführungen des vorangehenden Paragraphen gelangten.

Von einigem Interesse sind nun die Erscheinungen, die man beobachtet, falls man den mittleren Brechungsindex solcher Systeme experimentell zu bestimmen sucht. Bringt man eine solche Mischung von Glas oder NaCl und Schwefelkohlenstoff-Benzol in eine Hohlprisma, stellt letzteres auf den Tisch

eines Spektroskops, bringt eine Na-Flamme vor den Collimatorspalt und schüttelt vor der Beobachtung die Mischung um, so erkennt man bei genügender Feinheit des Pulvers[1]) das Collimatorbild der Flamme als deutliche scharfe Linie (Fig. 125a). Diese Mischung verhält sich also „wie ein optisch homogener" Körper. Das Pulver sinkt nun allmählich zu Boden und es entstehen horizontale Schichten verschiedener Zusammensetzung, resp. verschiedener Konzentration an disperser Phase. Dies äußert sich im Collimatorbild durch eine Verbreiterung und ein Unscharfwerden des Lichtstreifens (Fig. 125b). Nach einigen Minuten hat sich das Pulver unten gesammelt; die obere Hälfte des Hohlprismas enthält reines Dispersionsmittel und ist völlig klar; die untere enthalt das stark konzentrierte Dispersoid (event. mit Brechungsfarben). Im Spektroskop hat sich hierbei der breite, diffuse Streif, vermutlich uber ein Stadium vor der Art des in Fig. 125c angedeuteten[2]) geteilt in zwei kleinere, die sich nur teilweise über das Gesichtsfeld erstrecken (Fig. 125d); die untere, allmahlich nach oben auslaufende Linie entspricht dem Brechungswerte des konzentrierten Dispersoids, die obere Linie dem des Dispersionsmittels[3]).

---

[1]) C. Christiansen gibt z. B. die Teilchengroßen 10—30 μ an.

[2]) C Christiansen gibt gleich nach Stadium b das Stadium d an.

[3]) Von M. Le Blanc (Z. f physik. Chem. 10, 433, 1892, siehe auch H. Ambronn und M. Le Blanc ibid. 22, 121, 1897) ist dieser Christiansensche Versuch mit negativem Erfolg wiederholt worden. Der Grund hierfur liegt vermutlich in den wesentlich verschiedenen Beobachtungsmethoden. Statt der oben beschriebenen direkten Beobachtung der Ablenkung im Hohlprisma wurde von M. Le Blanc das auf Bestimmung der Totalreflexion beruhende Pulfrichsche Refraktometer (siehe Hand- und Hilfsbuch f. physik.-chem. Messungen, 3. Aufl. Leipzig 1910, S. 340) angewandt. Nun kommt aber fur die letztere Methode zur Bestimmung der Brechungskoeffizienten nur die außerste Oberflächenschicht des zu untersuchenden Systems, die unmittelbar an das Vollprisma angrenzt, in Betracht, wie H. Ambronn und M. Le Blanc (l. c. S. 127, gelegentlich der Brechungserscheinungen an Mischkristallen (siehe Abschn. 3) selbst sagen: „da der Brechungskoeffizient durch Totalreflexion bestimmt ist, kommt für diesen nur die Zusammensetzung der obern Schicht in Betracht". — Bei der Untersuchung von Pulvern berühren aber zweifellos die Pulverstückchen das den Boden bildende Glasprisma (wennschon vermutlich eine äußerst dünne Benetzungsschicht des Dispersionsmittels

Es ergibt sich aus dieser Schilderung, daß in der Tat relativ grob disperse Systeme unter bestimmten Umständen, speziell bei nur kleiner Differenz zwischen den Brechungswerten von disperser Phase und Dispersionsmittel einen definierten einheitlichen mittleren Brechungsindex ergeben, der z. B. mit der einfachen Christiansenschen Anordnung gemessen werden kann. C. Christiansen nennt diese Erscheinung „Pulverrefraktion". Von besonderer Wichtigkeit ist nun aber, daß nach diesem Autor der mittlere Brechungskoeffizient N sich berechnen läßt nach der einfachen, additiven Formel von Arago-Biot. Ist v_1 das Pulvervolum, v_2 das des Dispersionsmittels, $v_1 + v_2$ das der Mischung, und n_1, n_2 und N die entsprechenden Brechungskoeffizienten, so findet C. Christiansen die Gleichung

$$N = \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2}{v_1 + v_2}$$

---

noch vorhanden ist). Praktisch bedeutet dies, daß der in § 24, Abschn. 2 und Fig. 123 und 124 B vorgesehene Fall hier eintritt, derart, daß bei dieser Versuchsanordnung nicht mehr von einem gemeinsamen mittleren Brechungskoeffizienten des ganzen Systems, sondern nur von einem solchen der Reflexion nötigen Oberflächenschicht gesprochen werden kann. Damit aber eine derartige Oberflächenschicht als optisch „homogen" erscheinen, d. h. hier einen gemeinsamen mittleren Brechungsindex erlangen kann, wäre es notwendig, daß die Teilchen kleiner sind als die Dicke dieser in § 24, Abschn. 3 besprochenen kritischen Oberflächenschicht. Da dies bei den von Le Blanc verwandten, relativ grob dispersen Pulvern sicher nicht zutrifft, so würde sich hierdurch das Mißlingen des Christiansenschen Versuches erklären lassen. Gleichzeitig ergibt sich hieraus umgekehrt die theoretische Berechtigung der Le Blancschen Methode zur Bestimmung des Brechungsindex von Pulvern selbst, d. h. des Einzelwertes der Brechung der dispersen Phase allein mit Hilfe des Pulfrich-Refraktometers, deren praktische d. h. experimentelle Gültigkeit ja durch die Le Blancschen Untersuchungen unzweifelhaft erwiesen worden ist. In betreff spezieller optischer Erscheinungen, die auch im Pulfrichschen Apparat besonders bei der Beobachtung grob suspensoider Systeme eintreten, vergl. die cit. Abhandlung. Es wäre interessant, die Variation letzterer Erscheinungen bei variierendem Dispersitätsgrade mit Einschluß des kolloiden Gebietes zu verfolgen. Endlich sei hervorgehoben, daß sich das Pulfrichsche Refraktometer gemäß den Le Blancschen Resultaten und voranstehenden Ausführungen nicht zur Bestimmung der Gesamtbrechung von grober dispersen Systemen eignet, wahrscheinlich auch nicht bei Verwendung von leicht ausfallenden Kolloiden usw.

ziemlich weitgehend anwendbar. Zur Prüfung verfuhr er auf etwas indirektem Wege folgendermaßen. Ändert man die Zusammensetzung des Dispersionsmittels (Benzol + Schwefelkohlenstoff) ein wenig, so gilt offenbar folgende Gleichung

$$N_1 = \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2'}{v_1 + v_2}$$

und für den Brechungskoeffizienten n_1 der dispersen Phase[1]) erhält man

$$n_1 = \frac{N + N'}{2} - \frac{N - N'}{2} \cdot \frac{n_2 + n_2' - N - N'}{n_2 - n_2' - N + N'}$$

C. Christiansen bestimmte nun zunächst den Brechungsindex eines Crownglasprismas, zerpulverte es und untersuchte dann die Pulverrefraktion in Benzol—Schwefelkohlenwasserstoff von annähernd gleicher Brechung. Zunächst wählte er hierbei ein solches Mischungsverhältnis von Benzol—Schwefelkohlenstoff, daß der durchgehende Lichtanteil des bichroitischen Systems ungefähr von der Farbe war, die der Fraunhoferschen C-Linie entspricht. Es erfolgte nun die Bestimmung vom n_2 und N_1 entsprechend den zwei Lichtlinien in Fig. 125 d. Hierauf wurde ein wenig Benzol oder Schwefelkohlenstoff zugesetzt und die Messungen wiederholt, um die Werte n'_2 und N' zu erhalten. In folgender Tabelle sind nun die erhaltenen Werte wiedergegeben, desgleichen eine analoge Versuchsreihe mit NaCl. Die beiden Spalten am weitesten rechts zeigen die gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Es folgt aus ihr umgekehrt also auch die Gültigkeit der einfachen Mischungsregel für diese interessanten grob dispersen Systeme, in denen die Brechungsindices zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel also nur minimal resp. nur für einzelne Wellenlängen von Null verschieden sind.

Bezüglich einer andern, aber ungenaueren Methode zur Bestimmung der Pulverrefraktion, die auf der Einstellung des Sy-

[1]) Es wäre für den vorliegenden Zweck: die Bestimmung des mittleren Brechungskoeffizienten N von Vorteil, wenn ein direkter Vergleich der Resultate von Beobachtung und Rechnung von N vorgenommen werden könnte. Hierzu wäre aber die Kenntnis von v_1 und v_2 erforderlich, Größen, die C. Christiansen nicht bestimmt hat und die auch nicht ganz leicht genau meßbar sind.

stems auf sog. „Ubergangsfarben" und der Berechnung der zu diesen Farben gehörigen Brechungswerte mittels der Cauchyschen Dispersionsformel beruht, vgl. die zit. Abhandlungen.

Tab. 63.

Bestimmung der Pulverrefraktion nach C. Christiansen.

Qualitat des Lichtes (Fraunhofersche Linie)	Erstes Dispersionsmittel n_2	Erstes Dispersoid N	Zweites Dispersionsmittel n_2'	Zweites Dispersoid N'	Zweites Dispersoid n_1	n_1 aus Pulverrefraktion (Mittel aus beiden Versuchsreihen)	n_1 direkt gemessen	
Crownglas								
I C	1.5295	1 5278	1 5242	1 5247	1 5254	1.5259	1.5264	
D	1 5267	1 5276	1 5304	1 5296	1 5286	1 5287	1.5286	
F	1 5376	1 5366	1.5317	1 5330	1 5351	1 5350	1.5351	
II C	1 5247	1 5254	1 5325	1 5300	1.5264	—	—	
D	1 5251	1 5267	1.5311	1 5301	1 5288	—	—	
F	1.5320	1 5330	1 5381	1 5369	1.5348	—	—	
NaCl							(nach Powell)	(nach Stefan)
C	1 5393	1.5403	1 5421	1 5415	1 5411	1.5411	1.5415	1.5404
D	1 5460	1 5452	1 5437	1 5445	1 5448	1.5448	1.5448	1.5441
F	1 5545	1 5543	1 5529	1 5535	1 5541	1.5541	1.5541	1.5531

2. Brechung und Dispersion in festen Hydrogelen.

Bei den festen natürlichen Gelen der Kieselsaure, dem Hydrophan und dem Tabaschir[1]) ist schon sehr fruhzeitig nicht nur das Vorhandensein eines definierten Brechungswertes beobachtet, sondern auch seine Berechnung aus den Werten der Einzelphasen vorgenommen worden. Bereits D. Brewster[2]) bestimmte das Brechungsvermogen des Tabaschirs sowohl in trockenem als auch in mit Wasser, Buchen- oder Cassiaol getranktem Zustande. Allgemein fand er, daß lufttrockner Tabaschir durch Befeuchten mit verschiedenen Flussigkeiten ein starkeres Brechungsvermogen erhielt als vorher in trockenem Zustande C. Chri-

[1]) Vergleiche hierzu S. 51.

[2]) D. Brewster, Philos. Trans Roy. Soc. London 1819, 283; siehe auch C. Christiansen l c. 1885

stiansen (l. c. 1885) berechnete Brewsters Messungen nach der Mischungsformel und erhielt die folgenden Zahlen, wobei n den Brechungsindex des Dispersionsmittels, N den gefundenen, N′ den berechneten mittleren Brechungskoeffizienten des dispersen Systems darstellt. Der Brechungsindex der Kieselsäure, der nach D. Brewster gleich dem des Buchenöls ist, wurde dabei = 1.5 angenommen.

Tab. 64.

Brechungsindex des Tabaschirs, gemessen von D. Brewster, berechnet von C. Christiansen.

Dispersionsmittel	n	N	N′
Luft	1.000	1.11—1.15	1.15
Wasser . .	1.333	1.401	1.38
Buchenöl	1.500	1.500	1.50
Cassiaöl . .	1.641	1.642	1.60

Die Übereinstimmung ist befriedigend angesichts der großen experimentellen Fehler, abgesehen von der beobachteten Zahl für N bei Cassiaöl. C. Christiansen prüfte letzteren Versuch nach und fand, daß sich D. Brewster bestimmt geirrt haben muß, da die Ablenkung eines mit Cassiaöl getränkten Tabaschirprismas entschieden kleiner war als im reinen Öl allein, entsprechend also dem Resultat der Rechnung.

Ausführlichere Messungen liegen vor über das Brechungsvermögen des Hydrophans. Schon W. Haidinger[1]) und E. Reusch[2]) fanden, daß analog dem Tabaschir auch der lufttrockne Hydrophan bei Befeuchtung mit verschiedenen Flüssigkeiten stärker brechend wurde. So fand E. Reusch für ein lufttrocknes Prisma den Wert 1.368, für dasselbe mit Wasser getränkt 1.443, mit Alkohol getränkt 1.451. Genauer untersucht wurde diese Erscheinung von C. Christiansen (l. c.) und J. Stscheglayew[3]). Der letztere Forscher stellte zunächst fest, daß nur innerhalb bestimmter niedriger Brechungswerte

[1]) W. Haidinger, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt Wien 8, 177 (1857).

[2]) F. Reusch, Poggend. Ann. 124, 431 (1865).

[3]) J. Stscheglayew, Wiedem. Ann. 64, 324 (1897), 65, 745 (1898).

des Dispersionsmittels die fruher beobachtete Vermehrung der Brechung der Gels bei Befeuchtung eintritt; bei stärker brechenden Flussigkeiten, z. B. bei Methylenjodid (1.743) ist das Brechungsvermogen des Dispersoids kleiner als das des reinen Dispersionsmittels. Dies entspricht offenbar vollkommen den Erwartungen, die man an das Verhalten eines tatsächlich „mittleren" Brechungswertes in einem Dispersoid mit definiertem Brechungskoeffizient knüpfen kann. Durch direkte Untersuchung von Prismen, die aus Hydrophan geschliffen waren, fand er fur den Fall, daß gar kein Unterschied in der Strahlenablenkung durch das Prisma, verglichen mit der Ablenkung im reinen Dispersionsmittel, erfolgte, den Wert 1.4564 — 1.4584 fur die D-Linie, wahrend C. Christiansen in ahnlicher Weise die Zahl 1.4647 bestimmte. Dieser Wert wurde also den Brechungskoeffizienten des reinen Hydrophans oder der dispersen Phase allein darstellen, wahrend z B. der Brechungswert des lufttrocknen Gels den eines Dispersoids SiO_2-Luft reprasentieren wurde.

Sowohl C Christiansen als auch J. Stscheglayew fanden, daß das mittlere Brechungsvermogen des mit Luft oder Flussigkeit getrankten Hydrophans sich nach der algebraischen Mischungsformel resp. einer speziellen Form derselben berechnen ließ Statt des Wertes des Brechungskoeffizienten selbst kann man in der Biot-Aragoschen Formel nach dem Vorgang von H. Landolt ihre um 1 verminderten Werte setzen, so daß die Formel die Gestalt annimmt

$$N - 1 = \frac{p_1(n_1 - 1) + p_2(n_2 - 1)}{p_1 + p_2}$$

Statt der Gewichte p_1 und p_2 konnen auch die ihnen proportionalen Volumina v_1 und v_2 gesetzt werden Weitere Einzelheiten der Berechnung vgl. die zit. Abhandlungen Folgende Tabelle 65 enthalt die wesentlichsten Versuche von J. Stscheglayew, die etwas eingehender und umfassender als die gleichartigen von C Christiansen sind. Allgemein sei vorher noch betont, daß in diesen Systemen ein durchaus wohldefinierter mittlerer Brechungswert beobachtet wird. „Wie homogen diese Mischung ist, kann man daraus ersehen, daß das Spaltbild durch das getrankte Prisma ganz deutlich er-

Tab 65

Mittlerer Brechungskoeffizient des Hydrophans in verschiedenen Dispersionsmitteln nach Stscheglayew.

Hydrophan-Prisma I, $n_H = 1\,4564$, Natriumlicht

	Dispersionsmittel						
	Luft	Wasser	Azeton	30% Benzol + 70% Alkohol	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Methylenjodid
N beobachtet	1 2297	1 3961	1 4108	1.4308	1 4819	1 5409	1.5970
N′ berechnet	1 2318	1 3959	1.4102	1.4314	1 4810	1.5427	1.5977
△	+ 0021	— 0002	— 0006	+ .0006	— 0009	+ 0018	+ 0007

Prisma II; $n_H = 1\,4584$; Natriumlicht.

	Dispersionsmittel.					
	Luft	Wasser	Azeton	30% Benzol + 70% Alkohol	Benzol	Schwefelkohlenstoff
N beobachtet	1.368	1.4344	1.4402	1.4482	1 4685	1.4906
N′ berechnet	1.3667	1 4334	1 4392	1 4478	1 4680	1 4931
△	— .0013	— 0010	— 0010	— 0004	— 0005	— 0025

	Reine Dispersionsmittel:						
	Luft	Wasser	Azeton	30% Benzol + 70% Alkohol	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Methylenjodid
n	1.0000	1.3334	1 3625	1 4055	1.5064	1.6319	1 7437

scheint, ohne durch Beugungserscheinungen stark entstellt zu werden" (J Stscheglayew, l. c. S. 327).

Der Wert n_H in Tab. 65 stellt den Brechungsindex des „reinen" Hydrophans dar, gemessen durch den Brechungswert desjenigen Flussigkeitsgemisches, in dem das Hydrophanprisma, eingetaucht in das reine Dispersionsmittel, gar keine Ablenkung des Lichtstrahls zeigt. Dieser Wert ist etwas größer bei dem zweiten Prisma, bei welchem auch die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht so vorzuglich ist wie bei Prisma I. Die Tatsache, daß bei Prisma II alle Abweichungen negativ sind, deutet auf einen systematischen, vermutlich experimentellen Fehler hin.

Allgemein ergibt sich, daß in der Tat der Brechungsindex des mit Flussigkeiten getrankten Hydrophans einen Mittelwert darstellt zwischen dem des „reinen" Hydrophans und dem des betreffenden Dispersionsmittels. Zur bequemeren Prufung dieser Tatsache sind in Tab. 65 unten noch die Brechungskoeffizienten der reinen Dispersionsmittel wiedergegeben worden. Diese Kieselsauregele verhalten sich also in der Tat wie „homogene Mischungen" zweier Flussigkeiten.

Anhangsweise sei berichtet, daß nach C. Christiansen (l c) auch Asbest und Ziegenhaare ahnliche Brechungsverhaltnisse zeigen, wobei allerdings auf die Doppelbrechung derartiger Systeme Rucksicht zu nehmen ist (vergl den folgenden Paragraphen).

3. Brechung in Kristalldispersoiden. Es wurden sich hier in naturlichem Zusammenhang die Beobachtungen anschließen, die man uber den mittleren Brechungskoeffizienten von Kristalldispersoiden gemacht hat Unter letzteren sollen dabei Kristalle verstanden werden, die eine disperse Phase von anderer Zusammensetzung in sich enthalten, z B die molekulardispersen isomorphen Mischkristalle, ferner aber auch die Mischkristalle mit nicht isomorphen, molekular-, kolloid- und grobdispersen Einlagerungen, auf deren große Verbreitung und dispersoidchemische Zusammengehorigkeit erst in neuerer Zeit aufmerksam gemacht wurde Von solchen „festen kolloiden Losungen"[1]) und „festen kolloiden Mischkristallen" (im Gegensatz zu den bisher fast allein betrachteten molekulardispersenchsten Lösungen J H. van't

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 332 (1907); 4, 154 (1909); P. P. von Weimarn, ibid 7, 35 (1910).

Hoffs) ist vielleicht das bekannteste Beispiel das blaue Steinsalz (Na — NaCl-Kolloid), ferner die durch kolloide Metalloxyde gefarbten Edelsteine wie z. B. der Rubin (Chromoxyd als disperse Phase) usw. Indessen sind die bisherigen Ergebnisse nicht sehr ergiebig fur den vorliegenden Zweck, die Erkenntnis des Einflusses einer dispersen Beschaffenheit variierenden Grades auf den mittleren Wert der Brechung des ganzen Kristalls, und zwar aus folgenden Grunden.

Zunachst liegen uberhaupt nur relativ wenige systematische Messungen vor uber das Verhalten des resp. der normalen Brechungsindices von Mischkristallen variierenden Dispersitätsgrades. „Wenn auch in zahlreichen isomorphen Mischungsreihen die kontinuierliche Anderung der optischen Eigenschaften mit dem Mischungsverhaltnis erkannt ist, liegen doch nur wenige ernsthafte Versuche vor, jene Abhangigkeit quantitativ empirisch zu erfassen, und noch weniger Versuche, theoretisch die Eigenschaften der Mischungen aus denen der Endglieder und dem Mischungsverhaltnis abzuleiten" — sagt F. Becke[1]) bereits in bezug auf normale d. h. anscheinend molekulare Kristalldispersoide. Noch viel mehr gilt dies naturlich für nicht molekulare sondern z. B. kolloide Kristallsysteme, von deren Verbreitung wir z. Z. nicht mehr als Vermutungen besitzen. In der Tat ist das einzige naher in bezug auf seine Brechung untersuchte nachweislich kolloide Kristalldispersoid das blaue Steinsalz, und unglucklicherweise fand gerade hier H. Dudenhausen[2]) überhaupt keinen merklichen Unterschied der Brechung des Kolloids gegenuber dem reinen Dispersionsmittel, dem farblosen Steinsalz.

Sodann aber ist als besonders bemerkenswert hervorzuheben, daß gerade die nicht mehr molekular, sondern kolloid und grober dispersen Kristalle die verschiedenartigsten optischen Anomalien zeigen, so daß auch aus diesem Grunde die Untersuchung ihres Brechungsvermogens haufig sehr verwickelt und mehrdeutig wird. So zeigen z. B. oft Mischkristalle von regular kristallisierenden Komponenten Doppelbrechung (Alaun, Blei- und Bariumnitrat), einachsig kristallisierende Komponenten geben zweiachsige Mischkristalle usw.[3]). Naheres hieruber wird in den nachsten Paragraphen uber Doppelbrechung mitgeteilt werden. Gleichzeitig sind es aber gerade diese anomalen Mischkristalle, die vielfach, wie besonders nachdrucklich schon von M. Frankenheim[4]) hervorge-

---

1) F. Becke, Doelters Handb. der Mineralchemie 2, 5 (1912).

2) H. Dudenhausen, N. Jahrb. f. Mineral. 1, 8 (1904).

3) Siehe die Zusammenfassung bei R. Brauns, D. opt. Anomalien der Kristalle. Leipzig 1891, sowie den folgenden Paragraphen uber Doppelbrechung.

4) Siehe P. P. von Weimarn, Koll. Zeitschr. 7, 35 (1910). In dieser Arbeit zeigt P. P. von Weimarn, wie bereits 1860 M. Frankenheim nachdrucklich auf die haufige „Inhomogenitat" von Mischkristallen hingewiesen hat. Bei dem außerordentlichen Interesse, das diese Außerungen eines noch keineswegs in seiner ganzen Bedeu-

hoben wurde, nicht molekular ineinander verteilt sind, sondern gleichzeitig haufig makro- und mikroskopische Strukturen, Trübungserscheinungen usw erkennen lassen. Das bekannteste Beispiel sind die Alaune mit ihrem geschichteten Bau, „der gerade bei anomalen Kristallen sehr haufig ist“ (R Brauns, l. c) Aber auch bei dem bekannten Beispiel des Blei-Bariumnitrates (R. Brauns) sind „Inhomogenitaten“ sehr haufig, namentlich wenn in den Mischkristallen mehr als 10—20 % der einen Komponente, die als disperse Phase aufzufassen ist, vorhanden ist „Kristalle, welche mehr Beimischung enthalten, sind immer sehr klein und zu optischen Untersuchungen nicht

---

tung anerkannten Forschers gerade fur unsere modernen Anschauungen über diese Frage haben, seien einige Satze Frankenheims hier wörtlich angefuhrt: „Man halt diese Verbindungen fur molekular, d. h. die isomorphen Bestandteile, etwa Kalk und Magnesia, vertreten einander in ihren kohlensauren Verbindungen so, daß sich in jedem Teilchen des Kristalles in gleicher Weise, wie in jedem Teilchen einer gleichförmig gewordenen Salzlosung, beide Bestandteile vorfinden. — Allein dieser Ansicht steht — — die Tatsache entgegen, daß die Verbindungen von isomorphen Korpern niemals homogen sind, sondern immer den Charakter eines Gemenges tragen, dessen Bestandteile nicht unmeßbare Teilchen, sondern Korper von merklichem Umfang sind Weit entfernt in der Art der Mischung einer Auflosung oder auch nur einem Glase ahnlich zu sein, — — — verhalten sich — — — die aus isomorphen Korpern zusammengesetzten Kristalle ganz wie diejenigen, deren Bestandteile nicht isomorph sind Dieses ist sogar der Fall bei den Kristallen des tesseralen Systems, die sich, was die Form betrifft, vollkommen ersetzen konnen. — — — Die Dicke der Schichten ist zuweilen dem bloßen Auge kenntlich, aber auch da, wo sie sich dem Mikroskop entziehen sollte, braucht sie noch lange nicht molekular zu sein — — Es ist fur Mineralien eine nur sehr wenige Ausnahme erleidende Regel, daß die kristallisierten Mischungen isomorpher Korper trube oder ganz undurchsichtig werden, auch wenn ihre Bestandteile für sich ganz durchsichtig sind Die kohlensauren Metalloxyde von den Formen des Kalkspats oder des Aragonits sind in reinem Zustande ganz durchsichtig Aber von den in der Natur vorkommenden Verbindungen dieser Art sind es nur die reinsten Varietaten; alle andern sind mehr oder weniger undurchsichtig Ganz ubereinstimmende Resultate erlangt man bei den naturlichen schwefelsauren und phosphor- oder arseniksauren Salzen und bei den Silikaten in der Form der Augite und der Feldspate — — Ubrigens widerspricht der Ansicht, die ich hier von dem Zustande der isomorphen Verbindungen voraussetze, sogar die vollstandigste Durchsichtigkeit nicht. — Tabaschir und einige hydrophane Silikate erlangen ungeachtet des großen Unterschiedes in den Brechungskraften der Kieselverbindung und des die Hohlungen ausfullenden Stoffes einen hohen Grad von Durchsichtigkeit, und besaßen jene Kristalle auch die Durchsichtigkeit des Glases, so würde dieses nur ein Zeichen sein,

zu gebrauchen, weil sie durch viele Risse ganz trub sind" (R. Brauns, l. c. 224). Daß es keineswegs stets nur „Risse" zu sein brauchen, welche die optische Inhomogenitat bewirken, geht u. a. schon aus der zit. Arbeit von M Frankenheim hervor. Ferner fanden H. Ambronn und M. Le Blanc[1]), daß eine quantitative Bestimmung des mittleren Brechungskoeffizienten bei den meisten Mischkristallen von Blei-Bariumsulfat gar nicht moglich war, eben wegen der zu großen Inhomogenitat. Sie erhielten in der Regel keinen „einheitlichen" mittleren Brechungswert, ganz entsprechend den Ausfuhrungen von § 24, Abschn. 3 uber die mittlere Brechung grobdisperser Systeme; umgekehrt zeigten die Kristalle mit definiertem Brechungswerte keine optische Anomalie mehr, so daß offenkundig ein enger Zusammenhang zwischen optischer Anomalie und „Inhomogenitat" der Mischkristalle besteht. „Diese tritt nach unsrer Ansicht nur dann ein, wenn die Verteilung der Beimischung nicht uberall ganz gleichmaßig ist" (H. Ambronn und M. Le Blanc, l. c 1897, 131), und ganz allgemein kommen diese Autoren zu dem Schluß „daß bei den allermeisten Untersuchungen, die bisher an Mischkristallen angestellt worden sind, sicherlich keine homogene Objekte benutzt worden sind" (l. c. 130) Zu bemerken ist hierbei, daß damals weder das Ultramikroskop noch der Begriff der „festen" kolloiden Losungen bekannt waren[2]). Aber auch in neueren Arbeiten wird auf diese bei

---

daß die Große der Bestandteile, wie im Glase selbst, eine gewisse von der Differenz der Wellenlangen abhangige Große nicht uberschreite; wie auch die Unebenheiten der polierten Glasflache, die ja niemand für molekular halten wird, die Regelmaßigkeit der Reflexion und Refraktion nur wenig beeintrachtigen, obgleich hier nicht der geringe Unterschied verwandter Korper, sondern der von Luft und Glas in Betracht kommt — Allein bei den isomorphen Beimischungen von einigem Belang kommt diese glasahnliche Durchsichtigkeit niemals vor — — usw — — —" Die Zitate sind entnommen der Arbeit von P. P von Weimarn, die Originalabhandlung M Frankenheims steht Poggend. Ann 111, S 1—60 (1860)

[1]) H. Ambronn und M Le Blanc, Ber sachs Ges Wiss 1894, 173; Z f physik Chem 22, 121 (1897); daselbst die Erorterung einiger Einwande.

[2]) Ein besonders bemerkenswerter Versuch bezog sich auf das Herauslösen des Bleinitrats aus dem Mischkristall durch eine gesattigte Bariumnitratlosung Es ergab sich dabei, daß das Bleinitrat herausgelost werden konnte, ohne daß der Kristall zerfiel; ein Skelett regelmaßig angeordneter Bariumnitratteilchen von etwa 0 03 mm Seitenlänge verblieb. Umgekehrt zerfiel der Kristall zu Mehl beim Versuch, das Bariumnitrat in analoger Weise herauszulosen. Es geht hieraus eine verschiedene stereometrische Anordnung der zwei Komponenten hervor, und zwar bildet das Bleinitrat offenbar die zusammenhangende Phase oder das Dispersionsmittel, das Bariumnitrat die zerstreute oder disperse Phase.

Mischkristallen außerordentlich häufige „Inhomogenität“ aufmerksam gemacht, z. B. bei Mischkristallen von NaCl und NaBr[1]), so daß vermutlich kolloide und gröber disperse Mischkristalle viel häufiger aufzutreten scheinen, als man bisher bei der vielfach stillschweigend oder „selbstverständlich“ gemachten Voraussetzung der molekulardispersen Beschaffenheit von Mischkristallen angenommen hat. Wegen des Auftretens dieser kristall-optischen Anomalien muß daher die nähere Besprechung der Brechung kolloider und grobdisperser Kristalle auf den nächsten Paragraphen (über Doppelbrechung) verschoben werden.

Es soll hiermit nicht etwa behauptet werden, daß alle Mischkristalle kolloid oder grobdispers sind, ein Schluß, der bestimmt irrtümlich wäre. Denn in andern Fällen ist sowohl ein einheitlicher mittlerer Brechungskoeffizient als auch das Zutreffen der Biot-Aragoschen Mischungsformel festgestellt worden. Dies gilt z. B. für die Sulfate von Magnesium, Nickel und Zink nach H. Dufet, obschon gerade die quantitative Prüfung auch vielfach Abweichungen von der Mischungsregel gezeigt hat[2]). Eine systematische Untersuchung der Abweichungen in Hinsicht auf eine etwa kolloide oder grobdisperse Struktur der Mischkristalle ist bisher noch nicht vorgenommen worden.

Auch bei den überaus interessanten Zeolithen und verwandten Kristallen, die mit großer Wahrscheinlichkeit einen submolekularen, d. h. einen kolloiden Aufbau der festen Grundsubstanz (des Dispersionsmittels) haben, und in denen wenigstens ein großer Teil ihres Wassers nach Art des Quellungswassers festgehalten wird, treten bei verschiedenen Wässerungsstadien die merkwürdigsten optischen Anomalien auf (F. Rinne)[3]). Da infolgedessen auch hier nicht von einem einfachen mittleren Brechungskoeffizienten gesprochen werden kann, und an eine Prüfung der Mischungsregel etwa wie beim Hydrophan wegen des Auftretens und der Variation der Doppelbrechung vorläufig nicht zu denken ist, so kann die Besprechung dieser interessanten Erscheinungen ebenfalls erst im nächsten Paragraphen (über Doppelbrechung in Kolloiden) erfolgen.

---

[1]) Siehe E. Schobert, Üb. d. Kristallisation von NaCl, NaBr und NaI aus Schmelzen u. wässr. Lösungen. Diss. Leipzig 1912.

[2]) Siehe die neueste Zusammenfassung von F. Wallerant, Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischkristalle in Ergebn. d. Mineralogie usw. 2, 74 (1912), vgl. a. die zit. Arbeiten von R. Brauns, S. 205, H. Ambronn und M. Le Blanc.

[3]) Vgl. die neueste Zusammenfassung dieses Forschers in Ergebn. d. Mineral. usw. 3, 159 (1913).

4. Brechung nichtmetallischer, suspensoider und schwach solvatisierter Sole.

Hierher gehorige Messungen wurden angestellt von S. Odén[1]), R. Wintgen[2]) und J. Lifschitz[3]) In

Tab. 66
Brechungskoeffizienten verschiedener Sole
(nach R. Wintgen).

1. Arsentrisulfid

P_g	N_{gef}	$N_{gef}\ V_{ber.}$	$N_{ber} \cdot V_{ber}$	$\triangle\ 10^5$
0.2025	1.33311	1 33521	1.33521	±0
0.2346	1 33322	1 33502	1.33501	+1
0 2484	1.33324	1 33492	1.33493	—1
0 3750	1.33362	1 33413	1.33416	—3
0.5195	1.33403	1.33327	1.33328	—1
0 6350	1.33451	1.33259	1.33258	+1
1 2365	1 33645	1.32894	1.32894	±0
1 2634	1 33650	1 32878	1.32877	+1
2.4524	1 34041	1 32160	1.32156	+4
3.6475	1.34425	1 31431	1.31431	±0

$N_{ber.}\ V_{ber} = 1\ 33643 - 0\ 0060650 \cdot P_g$

2 Antimonsulfid

P_g	N_{gef}	$N_{gef}\ V_{ber.}$	$N_{ber} \cdot V_{ber}$	$\triangle\ 10^5$
0 1302	1.33295	1 33550	1.33551	1
0 1827	1 33316	1 33518	1.33515	+3
0 3695	1 33385	1.33388	1 33388	±0

$N_{ber} \cdot V_{ber} = 1\ 33640 - 0\ 0068211\ P_g$

3 Molybdansäure

P_g	N_{gef}	$N_{gef}\ V_{ber.}$	$N_{ber} \cdot V_{ber}$	$\triangle\ 10^5$
0 2827	1 33308	1 33393	1 33392	+1
0 6504	1 33391	1 33084	1 33083	+1
1.0219	1 33469	1 32767	1 32771	4
1 2944	1 33536	1 32545	1 32542	+3

$N_{ber} \cdot V_{ber} = 1\ 33630 - 0\ 0084030 \cdot P_g$

4 Eisenhydroxyd

P_g	N_{gef}	$N_{gef}\ V_{ber.}$	$N_{ber} \cdot V_{ber}$	$\triangle\ 10^5$
0.23036	1 33300	1 33491	1 33491	±0
0.60683	1.33364	1 33237	1 33237	±0
1.0030	1.33443	1 32970	1 32971	1
1.0728	1.33463	1 32925	1 32924	+1
2.2759	1.33697	1 32113	1 32113	±0

$N_{ber} \cdot V_{ber} = 1\ 33646 - 0\ 0067349 \cdot P_g$

[1]) S Odén, Nova Acta R. Soc Sc Upsaliensis Ser IV Vol 3 Nr. 4 (1912), ferner zahlreiche Arbeiten in Koll.-Zeitschr. u. Z. f physik. Chemie 1910—1912

[2]) R Wintgen, Koll. Beih 7, 251 (1915).

[3]) J Lifschitz und Mitarbeiter, Koll.-Zeitschr. 22, 53, 133 (1917),

Tab. 66 ff sind einige Messungsreihen wiedergegeben. Zunächst ist der Einfluß der Konzentration von Interesse.

Es zeigt sich, daß in der Tat mit weitgehender Annäherung der Einfluß der Konzentration auf den Brechungsindex suspensoider, nicht oder schwach solvatisierter Kolloide ein linearer ist. Dies zeigen insbesondere die sehr genauen Messungen von R. Wintgen, die alle sehr gut der linearen Gleichung (1) oder (2) in Abschn. 2 gehorchen, wie die letzten Spalten der Tabellen dartun Auch die Gleichungen von G. Wiegner (l. c) bewähren sich zur Darstellung der Versuche, wie z B. folgende Gegenuberstellung der Konstantenwerte fur Arsentrisulfidsol zeigt, die am gleichen Versuchsmaterial, aber mit zwei verschiedenen Gleichungen berechnet wurden:

$$N_D : V_D = 1 \cdot 33643 - 0 \cdot 00607 \cdot P_S \text{ (Wintgen)}$$
$$= 1 \cdot 33643 - 0 \cdot 00619 \cdot P_S \text{ (Wiegner)}$$

Es bewahren sich also hier die Anschauungen, die eine Ubertragung der fur Molekulardispersoide angewandten Mischungsregeln auch auf kolloide Systeme versuchen.

Ein besonders interessantes System ist das Schwefelsol nach Selmi, das von S Odén zuerst auf seine Brechung hin untersucht wurde, und zwar darum, weil es ein Ubergangssystem zwischen Suspensoiden und Emulsoiden darstellt Dies ruhrt daher, daß bekanntlich die ausgeschiedenen Schwefeltropfchen nach Debus u a oft in noch zahflussigem, der Unterkuhlung analogem Zustande sich befinden, ein Umstand, der z B. fur die „honigartige" Konsistenz der Sole bei hoherer Konzentration usw verantwortlich zu machen ist, vermutlich sind die Teilchen außerdem noch relativ stark hydratisiert. Auf der andern Seite zeigen Schwefelhydrosole das fur Suspensoide charakteristische[1]) streng lineare Anwachsen der Dichte mit der Konzentration usw. — kurz, sie nehmen eine uberaus interessante Mittelstellung zwischen den genannten zwei Kolloidtypen ein[2]). Es gelangte ein hochdispers, amikrosko-

26, 10, 58 (1919), 31, 13 (1922), in der letzten Arbeit finden sich Berichtigungen fruherer Resultate

[1]) Wo Ostwald, Grundr. 2 Aufl. 1911, S. 154.

[2]) Warum die Annahme „verschiedener Grade des Flussigseins" d. h verschiedener Viskositatswerte „vom begrifflichen Standpunkt aus ziemlich unzweckmaßig" ist (S Odén) resp experimentell weniger definierbar sein konnte als ein „verschiedener Grad der Lyophilie"

pisches Sol zur Untersuchung. Zu bemerken ist, daß es sich außerdem um ein komplexes System handelt insofern, als das Schwefelsol stets einen bestimmten NaCl-Gehalt besaß, der für die Stabilität des betreffenden Sols von Bedeutung ist[1]).

Tab. 67.
Lichtbrechung eines amikroskopischen Schwefelsols nach S. Odén.

Gehalt des Sols an					
Schwefel	NaCl	N_{Sol}	$N_{Disp\text{-}Mittel}$	$N_{Sol} - N_{Disp.\text{-}M.}$	$\frac{N_{Sol} - N_{Disp\text{-}M}}{\text{Schwefelgehalt}} = K$
7 61	0.50	1.35917	1 33408	0 02509	3 30, 10⁻⁴
6.34	42	.35473	.33394	02079	3.28
5 44	.36	.35171	.33384	.01787	3 29
4.76	31	.34933	.33375	01558	3 27
4 23	.28	.34755	.33370	.01385	3 28
3 81	.25	.34612	33364	.01248	3 28
2 72	.15	.34256	33347	00909	3 34
1 59	.10	33871	33338	00533	3 36
0 79	05	.33592	33329	.00263	3 31
					M 3 30

Wie die letzte Spalte von Tab. 67, noch deutlicher Fig. 126, zeigt, ist die Abhangigkeit der Brechung von der Konzentration ebenfalls linear Es gilt innerhalb des großen Konzentrationsgebietes von 0 79 bis 7 61 % die Gleichung

$$N_{Sol} = N_{Dispersionsmittel} + K \cdot P$$

worin P der Gehalt und K eine Konstante, im vorliegenden Falle = 0 00332 ist

Auch die spezifische Refraktion erweist sich ahnlich wie bei molekulardispersen Lösungen als in erster Annaherung konstant, wie folgende Berechnungen Wiegners an den Zahlen von Wintgen zeigen (Tab. 68)

Von besonderem Interesse erscheint schließlich die Frage nach dem Einfluß des Dispersitatsgrades auf den Brechungskoeffizienten. Wie mehrfach hervorgehoben, ist ein solcher theoretisch in großerem Maße nur bei metallisch ab-

vermag der Verf. allerdings nicht einzusehen, wie ihm denn uberhaupt die theoretischen Folgerungen dieses ausgezeichneten Experimentators nicht durchweg glucklich zu sein scheinen, vgl. Koll.-Zeitschr. 11, H. 5 (1912).

[1]) Einzelheiten vergl. die zit. Originalabhandlungen von S. Odén.

Tab. 68.

Spezifische Refraktionen einiger Sole (nach R. Wintgen-G. Wiegner).

1. Arsentrisulfid

P_g	$R = \frac{N-1}{D}$	$R^1 = \frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{D}$
0 2025	0.412	0.231
0.2346	0 372	0.240
0.2484	0 366	0.230
0.3750	0.408	0.230
0 5195	0.407	0.231
0.6350	0 422	0.241
1.2365	0.421	0.242
1 2634	0 420	0.242
2 4524	0.422	0.241
3 6475	0 419	0.240
	Mittel 0 407	Mittel 0 237

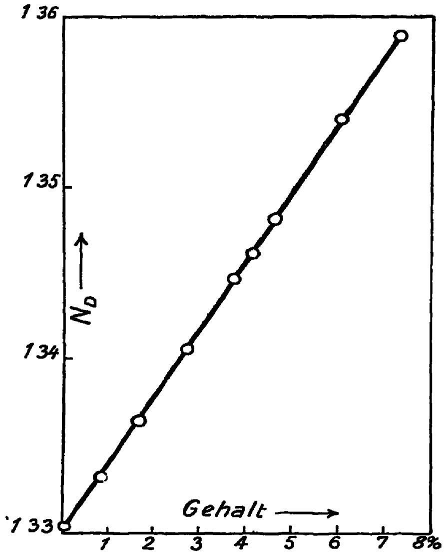
2. Eisenhydroxyd

P_g	$R = \frac{N-1}{D}$	$R^1 = \frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{D}$
0.2304	0 333	0.193
0.6068	0 310	0.176
1 0030	0 312	0.180
1 0728	0 318	0.184
2 2759	0 311	0.182
	Mittel. 0 317	Mittel · 0 183

sorbierenden Solen zu erwarten. Freilich ist andererseits gerade bei Systemen mit starker Eigenfarbung die Messung der Brechung mit besondern Schwierigkeiten verknupft Aus diesen Grunden erscheint es dem Verfasser durchaus verfehlt, wenn J Lifschitz (l. c) gerade in der Refraktometrie kolloider Losungen eine besonders gunstige und scharfe Methode erhofft, um den Einfluß des Dispersitatsgrades auf die Optik disperser Systeme zu untersuchen. Noch ungunstiger ist die Verwendung der in so verschiedener Weise berechenbaren „spezifischen Refraktionen" zu diesem Zwecke, da sie als abgeleitete Großen, verknüpft mit dem ebenfalls experimentell zu bestimmenden Faktor der Dichte, naturlich einen eventuell vorhandenen Einfluß des Dispersitätsgrades eher zu verwischen als hervorzuheben geeignet sind.

Trotzdem erscheint es bemerkenswert, daß auch J. Lifschitz selbst zunachst beim Schwefelsol (nach Odén) eine Abhängigkeit der Brechungskoeffizienten (nicht der spezifischen Refraktionen) vom Dispersitatsgrad findet. In folgender Tab. 69 sind die zugrunde liegenden Zahlen wiedergegeben. Es wurden, wie beim Odénschen Sol, wieder NaCl-haltige Systeme untersucht. Die Indizes an den N-Werten bedeuten verschie-

Fig. 126



dene Spektrallinien Die N-Werte selbst wurden berechnet nach der Gleichung

$$N_S = \frac{100\,(N_D - N_W)}{V_S} + N_W$$

worin die Größen die oben angegebene Bedeutung haben Es handelt sich also um den Brechungskoeffizient der dispersen Phase selbst, nicht etwa um den des gesamten Dispersoids. Der Dispersitatsgrad wurde geschatzt nach der Methode der fraktionierten Koagulation, gemäß der die grober dispersen Anteile bei kleinern Salzzusatzen ausfallen (entsprechend Versuchen von S. Odén, l. c.). Obschon die Zahlen nicht von der Konzentration unabhängig erscheinen, ergibt sich, daß der Brechungskoeffizient des kolloiden Schwefels (wie ubrigens auch

Tab. 69.

Brechungskoeffizienten von kolloidem Schwefel (nach J. Lifschitz und J. Brandt).

Konz. in g/100 ccm P	NaCl	N_e	N_D	N_{Tl}	N_{He}	N_F	Dispersitätsgrad
1.47	0.180		2 054*)				ca. 25 $\mu\mu$
2.94	0.360		2.121				
1 52	0.120	2.103	2.141	2.173	2.189	2 194	ca. 15 $\mu\mu$
2 53	0.200	2.129	2.157	2.175	2.202	2.216	
1 54	0 244	1.930	1.952	1 980	1.996	2 002	ca. 5 $\mu\mu$
3 12	0 493	1.926	1 951	1 979	1.959	1.991	
4 65	0 735	1.960	1.987	1 999	2 019	2 027	
6 17	0 975	1.952	1 979	1 996	2.012	2 031	
9 76	1 54	1.942	1 968	1.989	2.007	2 073	
10 6	1 382	1.98	2 01	—	—	2 07	
12 30	1 98	2 029	2.050	2 078	2.100	2.112	
15.38	2 47	2.075	2 096	2.114	2.146	2 159	
5.00	—	1 968	1 979	1 993	2 012	2 018	molekular
10 00	—	1.966	1 982	2 001	2 018	2 019	
15 00	—	1.967	1 982	2 000	2 017	2 025	

*) Im Original erscheinen diese zwei Zahlen verwechselt

seine Dichte) „beide merkwurdigerweise[1]) nach den bisherigen Messungen ein Maximum bei dem mittleren Dispersitatsgrade des Soles — zeigen — Jedenfalls steht — das hochst disperse Sol der (molekularen) Losung am nachsten“ (l c. 1918, S. 138)

Fragt man nach der Brechung des gesamten Dispersoids bzw. nach dem Brechungsunterschied von Sol und Dispersionsmittel, sowie nach den spezifischen Refraktionen, so erhalt man die in Tab 70 aus den Mittelwerten zusammengestellten Zahlen. Die zweite Spalte enthalt die bei linearer Konzentrationsfunktion fur den Brechungsunterschied gultige Proportionalitatskonstante, die dritte und vierte Spalte die spezifischen Refraktionen. Man erkennt, daß der Wert der Konzentrationskonstanten stetig abnimmt mit zunehmendem

[1]) An spaterer Stelle (l c. 1922) sagt J. Lifschitz freilich: „Inzwischen besteht naturlich kein Zweifel daran, daß die Refraktion in gewissem, wenn auch relativ geringem Umfang vom Dispersitatsgrade abhangen muß.“

Tab. 70.

Brechung und Dispersitätsgrad bei Schwefelsolen (nach Zahlen von J. Lifschıtz und G. Brandt).

Dispersitätsgrad (geschätzt)	$\frac{N_D - N_w}{P} = K$	$R = \frac{N_D - 1}{D}$	$R' = \frac{N_D^2 - 1}{N_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{D}$
ca. 25 $\mu\mu$ . .	$369 \cdot 10^1$	0.533	0.307
ca. 15 $\mu\mu$ . .	360	.508	290
ca. 5 $\mu\mu$ . . .	329	.497	286
molekulardispers .	185	.513	269

Dispersitatsgrad, um beim Ubergang zu den molekularen Losungen freilich sprungweise zu fallen. Die Werte für R zeigen ein deutliches Minimum beim hochst dispersen Sol, die fur R′ nehmen dagegen stetig (mit Einschluß der molekularen Lösung) ab. Man erkennt zweifellos einen Einfluß des Dispersitätsgrades, wennschon er, je nach den ins Auge gefaßten Größen, in verschiedenen Funktionen auftritt.

Ubrigens ergibt sich nach den neueren berichtigten Messungen von J Lifschitz und G. Beck (l. c 1922) auch fur die spezifischen Refraktionen des Arsentrisulfidsols und des Zinnsauresols ein Gang mit dem Dispersitatsgrad, wie folgende Zahlen zeigen:

1. Arsentrisulfidsole

	α — Sol	β — Sol	γ — Sol
R =	0·3826	0·3986	0·4020
R′ =	0·2249	0·2362	0·2352

2 Zinnsauresole (nach W Mecklenburg)

	0° — Sol	25° — Sol	50° — Sol	75° — Sol	100° — Sol
R =	0·1595	0·1575	0·1665	0·1561	0·1422
R′ =	0·0950	0·0937	0·1004	0·0933	0·0848

In beiden Fallen nimmt der Dispersitatsgrad ab von links nach rechts Ein genaueres Studium dieser Abhängigkeit wäre, wie schon G. Wiegner hervorhebt, besonders an Metall- und Farbstoffsolen von großem Interesse, da erst hier erheblichere Variationen zu erwarten sind.

5. Brechung solvatisierter und emulsoider Kolloide.

Die Brechung flüssiger solvatisierter Kolloide etwa von der Art der Eiweißkörper ist mehrfach untersucht worden, namentlich in Hinsicht auf angewandte Zwecke wie zur Harn- und Milchuntersuchung, zur Konzentrationsbestimmung von Gerbstoffen, von Abwässern etc. Diese relativ einfache und genaue Methode der Gehaltsbestimmung wird ermöglicht durch die Tatsache, daß schon kleine Mengen, z. B. von Eiweiß, sehr ansehnliche absolute Steigerungen des Brechungswertes hervorrufen. Z. B. ändert sich bei 0.5 % Kasein schon die dritte, bei 5 % sogar schon die zweite Dezimale des Brechungswertes, noch größere Werte ergeben die Globuline usw. Freilich erreichen diese Werte noch nicht diejenigen z. B. des kolloiden Schwefels, bei dem schon ein 2.7 prozentiges Sol die zweite Dezimale verändert (siehe Tab. 67). Trotz der ziemlich umfangreichen Literatur auf diesem Gebiete (namentlich in angewandter Hinsicht) sind nun allgemeinere und speziell kolloidchemisch interessantere Ergebnisse nicht sehr zahlreich, z. T. wegen der Undefiniertheit der technischen Produkte. Wie bei vielen andern allgemein physikalisch-chemischen Eigenschaften kolloider Stoffe fehlen auch hier noch systematische Untersuchungen vom Standpunkt des Kolloidchemikers

Bei weitem am besten sind wir orientiert über den Einfluß der Konzentration derartiger Kolloide auf ihr Brechungsvermögen Hier sind die wichtigsten Arbeiten die von G. Quincke[1]), E. Reuß[2]), A. Herlitzka[3]), W. Frey[4]), T B Robertson[5]) und seiner Mitarbeiter, R. Marc[6]), G S Walpole[7])

[1]) G Quincke, Ann. d Phys. 10, 486 (1903).

[2]) E. Reuß, Hofmeisters Beitr 4, 150 (1904), Arch. f exper. Pathol u. Pharm. 51, 18 (1905)

[3]) A Herlitzka, Arch. ital Biol 5 (1907), Biologia 1 (1907) (daselbst ältere Literatur), Koll.-Zeitschr. 7, 251 (1910).

[4]) W. Frey, Koll.-Zeitschr. 6, 129 (1910)

[5]) T. B. Robertson, Journ. Physic. Chem 13, 469 (1909), Journ. Ind. Eng. Chem. 1, 10 (1909); Journ. Biol Chem 7, 359 (1910); 8, 287, 441, 507 (1910); (m. J. E. Greaves) 9, 181 (1911) Vgl. a. Physik. Chem. der Proteine, Dresden 1912, S. 317ff

[6]) R. Marc, Chem. Ztg. 1912, S. 537, Koll.-Zeitschr. 11, 195 (1912).

[7]) G. S. Walpole, Koll.-Zeitschr. 13, 241 (1913).

usw. Es ergab sich dabei, ähnlich wie bei suspensoiden Solen, weitgehend eine lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Brechungswert, ein Umstand, der die Bestimmung der Refraktionskonstante zu einer wertvollen Methode der Konzentrationsbestimmung macht (z. B. bei der Untersuchung der Wässerung der Milch usw.). Es gilt also z. B. die Gleichung

$$N_D - N_W = K \cdot P$$

worin die Buchstaben die obige Bedeutung haben und K eine Zahlenkonstante darstellt, die für das betreffende Kolloid charakteristisch ist. Es ist mit andern Worten der Brechungsunterschied zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel direkt proportional dem Gehalt. Ist der Brechungskoeffizient des Dispersionsmittels selbst nicht bekannt, so gilt die allgemeine Gleichung

$$N_D = A \cdot P + B$$

worin A und B Konstanten sind. Folgende Tabellen 71 ff. geben eine Auswahl von Belegmaterial für diese Beziehung an möglichst verschiedenen Stoffen in solvatisiert-emulsoidem Zustande.

Das Zutreffen der linearen Konzentrationsfunktion zeigen für Kieselsäure, Tannin, Kasein, Gelatine, Natriumstearat, Natriumpalmitat, Kaliumpalmitat und Natriumoleat die Tabellen 71—74. Für die Messungen an Kieselsäure und Tannin wurden die Wintgenschen Formeln zur Berechnung benutzt. In den übrigen Tabellen ist die einfache empirische Funktion des Brechungsunterschiedes ($N_D - N_W$) gewählt worden. Die letzten Spalten der Tabellen zeigen, wie außerordentlich genau linear die Zunahme der Brechung mit der Konzentration verläuft.

Auch die Wiegnerschen Gleichungen ergeben wieder dasselbe Resultat wie die von Wintgen. Ja die Übereinstimmung ist hier noch besser als bei den nicht hydratisierten Solen (siehe den vorangehenden Abschnitt), wie nachstehende Beispiele zeigen:

Tannin: $N_D \cdot V_D = 1 \cdot 33643 - 0 \cdot 00292 \cdot P_S$ (Wintgen)
$= 1 \cdot 33643 - 0 \cdot 00293 \cdot P_S$ (Wiegner)

Kieselsäure: $N_D \cdot V_D = 1 \cdot 33643 - 0 \cdot 00694 \cdot P_S$ (Wintgen)
$= 1 \cdot 34643 - 0 \cdot 00695 \cdot P_S$ (Wiegner)

Tab. 71.

Brechungskoeffizienten solvatisierter Sole (nach R. Wintgen).

1 Kieselsäure

P_g	N_{gef}	$N_{gef} \cdot V_{ber.}$	$N_{ber} \cdot V_{ber.}$	$\triangle \cdot 10^5$
0 4554	1.33280	1.33327	1.33326	+1
1 081	1 33320	1.32892	1 32892	±0
1 432	1 33340	1.32648	1 32648	±0
3 238	1 33468	1.31396	1 31395	+1

$N_{ber.} \cdot V_{ber.} = 1.33642 - 0\ 0069383 \cdot P_g$

2 Tannin

P_g	N_{gef}	$N_{gef} \cdot V_{ber.}$	$N_{ber} \cdot V_{ber.}$	$\triangle \cdot 10^5$
0.13271	1 33277	1.33602	1 33602	±0
0 40803	1 33329	1 33521	1 33521	±0
0.97262	1 33445	1.33354	1 33356	−2
1.7894	1 33615	1.33117	1 33118	−1
3 3333	1 33938	1 32668	1.32667	+1
7.4767	1 34814	1 31455	1 31457	−2
13.070	1.36054	1 29832	1.29824	+8
15.229	1 35536	1.29193	1 29194	−1
24 478	1 38716	1 26491	1.26494	−3

$N_{ber} \cdot V_{ber} = 1\ 33640 - 0\ 0029196\ P_g$

Tab. 72.

Brechung und Konzentration bei Kasein in 0·1 n NaOH (nach T B Robertson).

P in %	N_D	$K = \frac{N_D - N_W}{P}$
0 5	1 3352	1 52 $\cdot 10^{-3}$
1 0	1 3360	1,56
1.5	1 3368	1,57
2 0	1 3375	1 53
2.5	1 3383	1,54
3.1	1 3390	1 52
4 0	1 3405	1.52
5 0	1 3420	1 51
6.0	1 3436	1 53

Tab. 73.

Brechungsexponenten von Gelatine (nach G. S. Walpole).

P in %	bei 17.5° N_D	bei 17.5° K	bei 24° N_D	bei 24° K
1.00	1.33468	1.48×10^{8}	1.33412	1.53×10^{-8}
1.25	33501	1.49	.33447	1.50
1.66	.33566	1 48	33509	1 51
2.50	.33688	1 47	.33634	1 50
3.57	.33855	1.49	33797	1 51
5.00	34067	1 49	.34002	1 49

Tab. 74.

Brechungskoeffizienten von Seifenlosungen (nach J. Lifschitz und J. Brandt)

P (konz)	N_C	N_D	N_F	K_D
		1. Natriumstearat (70°).		
2.42	1 32685	1.32855	1 33255	1 37 10⁻³
2 84	1 32745	1 32921	1 33328	1 40
3 57	1.32865	1 33042	1 33464	1 45
4 49	1 32948	1 33132	1 33532	1 36
0	1 32347	1 32522	1 32953	
		2. Natriumpalmitat (70°).		
8 68	1.33606	1 33777	1.34203	1 44
7 21	1.33371	1 33549	1 33965	1.42
6 47	1.33266	1.33455	1 33873	1 44
5.23	1 33107	1.33293	1 33697	1 47
4.52	1 32964	1 33147	1.33567	1 42
3.37	1 32870	1 33050	1 33456	1.57
2.89	1 32721	1.32935	1.33335	1 43
		3 Kaliumpalmitat (70°).		
9.15	1.33582	1.33762	1.34181	1.35
7.57	1 33403	1.33564	1 34000	1 37
6.63	1 33262	1.33424	1.33843	1.36
5.62	1.33107	1.33277	1.33702	1.34
4 73	1.32996	1.33162	1.33579	1.35
3.82	1.32855	1 33034	1.33450	1.34
3.3	1.32761	1 32935	1.33355	1.32

P (konz.)	N_C	N_D	N_F	K_D
		4. Natriumoleat (70°).		
17.75	1.34876	1.35122	1.35530	1.46
14 90	1.34502	1 34715	1.35145	1.47
12.68	1.34162	1.34351	1.34782	1.44
10 04	1.33803	1.33985	1.34366	1.44
6 92	1.33322	1 33503	1.33929	1.42
4 97	1 33035	1.33223	1.33648	1.41
3 88	1.32878	1.33078	1 33491	1.43

Fur die spezifischen Refraktionen finden sich Beispiele in Tabelle 75 nach Wintgen-Wiegner. Man erkennt, daß sie annahernd von der Konzentration unabhangig sind.

Tab. 75.

Spezifische Refraktionen solvatisierter Sole (nach R. Wintgen und G. Wiegner).

1 Tannin		2. Kieselsäure	
P_g	$R = \frac{N-1}{D}$	P_g	$R = \frac{N-1}{D}$
0 1327	0 466	0 455	0 235
0 4080	0 405	1 081	0.210
0 9726	0 410	1.432	0 208
1.7894	0 413	3 238	0 210
3 3333	0 414	Mittel	0 216
7.4767	0 414		
13 070	0 415		
15 229	0 414		
24 478	0 413		
Mittel:	0 412		

Tabelle 76 enthalt eine Zusammenstellung verschiedener Brechungskonstanten (K-Werte), besonders von Eiweißsolen nach T. B. Robertson (l c.). Diese Konstanten geben ein sehr bequemes Maß fur die absolute Große des Brechungseinflusses. Man erkennt, daß z. B. die Globuline besonders stark brechende Sole ergeben, freilich noch immer nicht so starke Brechungswerte zeigen wie manche nicht oder schwach solvatisierte anorganische Suspensoide. Zum Vergleich sei erwähnt, daß das oben besprochene Schwefelsol von Odén einen K-Wert von

Tab. 76.

Brechungskonstanten (K) einiger Eiweißlösungen.

Eiweiß	Lösungsmittel	K	Beobachter
Pseudoglobulin II	verd Salzlosung	2.30×10^{-3}	Reiß
Serumglobulin	verd. Saure oder Alkali	2 29	Robertson
„	25% Alkohol	2 02	„
„	50% „	1.19	„
„	25% Azeton	2 27	„
„	50% „	1.46	„
Pseudoglobulin I	verd. Salzlosung	2.24	Reiß
Krist. Serumalbumin	„ „	2 01	„
Amorphes „	„ „	1 83	„
Gliadin	N/10 Essigsaure	1 61	Robertson u. Greaves
„	N/10 KOH	1 67	„
„	60% Äthylalkohol	1 43	„
„	70% „	1 52	„
„	60% Propylalkohol	1.52	„
„	25% Azeton	1 68	„
„	50% „	1.47	„
Ovomucoid	dest Wasser	1 60	Robertson
Kasein	verd Saure oder verd. Alkali	1 52	„
„	25% Alkohol	1 57	„
„	50% „	1 49	„
„	75% „	1 25	„
Paranuclein	verd Alkali	1 41	„
Paranuclein A	„ „	1 40	„
Ovovitellin	„ „	1 30	„

3.30×10^{-3} hatte und daß sich z. B. fur das Arsentrisulfidsol von Wintgen ein ahnlicher Wert (ca. $3 2 \times 10^{-3}$) berechnet. Ferner zeigt die Tabelle, daß Zusatze von Alkohol, Azeton usw. die Brechung von Eiweißsolen erheblich herabsetzen. Da es sich hier um Brechungsunterschiede handelt und nicht etwa um direkt gemessene Brechungskoeffizienten, ergibt sich hieraus, daß die Zustandsänderungen, die ein Eiweißsol durch Alkoholzusatz erfahrt, das Brechungsvermogen des Sols maßgeblich beeinflussen Es ist dies ein Punkt, der großte Beachtung und weitere Untersuchung verdient; vergleiche auch weiter unten.

Tabelle 77 und Figur 127 enthalten Angaben über den Einfluß der Temperatur auf die Brechung von Eieralbuminsolen

Tab 77.

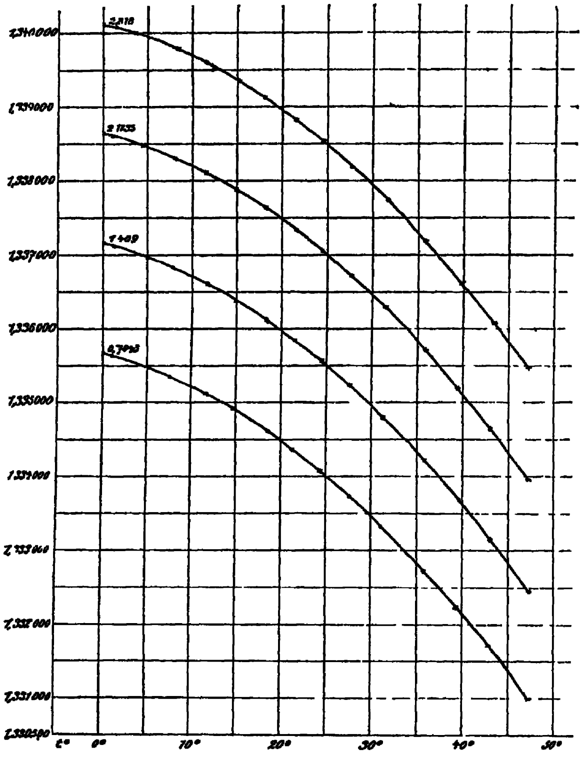
Einfluß der Temperatur auf die Brechung von Eieralbuminsolen (nach A. Herlitzka).

0.7045%			1.409%			2.1135%			2.818%		
t°	N_D gef	N_D ber.	t°	N_D gef	N_D ber	t°	N_D gef.	N_D ber.	t°	N_D gef	N_D ber.
0	—	1.335670	0	—	1.337152	0	—	1.338647	0	—	1.340128
7.5	1.335358	5370	7.9	1.336822	6833	8.2	1.338295	8311	8.4	1.339796	1.339780
11.7	5130	—	11.6	6631	6619	11.6	8141	8113	11.45	9625	9603
14.7	4935	4927	14.9	6415	6395	15	7907	7881	15.1	9378	9354
18.6	4623	4623	18.3	6128	6129	18.2	7620	7644	18	9131	9109
21.4	4369	4376	21.5	5861	5848	21.6	7335	7332	21.5	8808	8820
24.5	4084	4076	24.5	5557	—	24.5	7050	—	24.4	8542	—
27.7	3736	—	27.7	5244	5243	27.7	6708	6736	27.6	8219	8200
31.1	3352	3343	31.3	4779	4798	31.5	6261	6267	31.6	7753	7732
35.8	2751	2742	35.8	4217	4221	35.8	5705	5712	35.8	7183	7190
39.4	2211	2237	39.6	3697	3687	39.5	5168	3205	39.9	6611	6610
42.9	1708	—	43.1	3161	3156	43.1	4662	4646	43.3	6128	6088
47.3	1025	0993	47.3	2537	2472	47.3	3989	3961	47.1	5434	5483

nach den sorgfältigen Messungen von A. Herlitzka. Wie in molekularen Lösungen nimmt der Brechungskoeffizient ab bei Erhöhung der Temperatur. Die Änderung erfolgt nicht linear, sondern nach einer mindestens quadratischen Funktion von der Art

$$N_t = N_o \; (1 - K_1 t - K_3 t^2 - - -).$$

Fig. 127.



Die unter „berechnet“ gegebenen Zahlen sind nach obiger Funktion ermittelt worden.

Von J. Lifschitz und G. Beck ist für den Fall der Gelatine gezeigt worden, daß die Einstellung des Brechungskoeffizienten mit der Temperatur längere Zeit braucht als der Temperaturausgleich selbst. Man beobachtet ein „Nachhinken“ bzw. Hysteresis. Dies geht aus Tabelle 78 hervor, in der ein und dieselbe Gelatinelösung abwechselnd erwärmt und

Tab. 78.

Einfluß der Temperaturbewegung auf die Brechung von 3.2% Gelatine (nach J. Lifschitz und G. Beck).

	Temp.	N_D		R		R′	
1.	20°	1.33767 ↑	1 33721	0.3984 ↑	.3844	0 2378 ↑	0.2297
	30	630	610	.3694	.3631	.2206	.2172
	40	500	482	.3553	.3466	.2122	.2091
	50	425	406	.3503	.347	.2069	.2035
	60	↓ 300	↗	↓ .3394	↗	↓ 2000	↗
2.	60	295 ↑	300	0.3378 ↑	.3394	0.1991 ↑	.200
	50	390	420	.3394	.3488	.2009	.2064
	40	475	494	.3444	3534	.2078	.2109
	30	600	625	.3600	3594	.2150	.2194
	20	↓ 760	↗	↓ .3969	↗	↓ .2366	↗

abgekühlt wurde. Die nebeneinander stehenden Werte für N_D, R und R′ sollten normalerweise einander gleich sein. Man findet statt dessen bei der Temperaturbewegung von unten nach oben und darauffolgendem Abkühlen eine Nachwirkung der höheren Temperatur: Die Brechungskoeffizienten sind jetzt kleiner als vorher Genau das Umgekehrte findet statt, wenn die Temperaturbewegung von oben nach unten erfolgt und nochmals erwärmt wird. Man findet eine Nachwirkung der niedrigen Temperatur, die Werte fallen alle zu hoch aus. Die Regelmäßigkeit dieser Hysteresis deutet daraufhin, daß die bekannten zeitbrauchenden Zustandsänderungen in Gelatinesolen sich auch im refraktrometrischen Verhalten zu erkennen geben

Bei der Gelatinierung ist freilich von G. S. Walpole (l. c.) im allgemeinen keine Diskontinuität im Gange des Brechungskoeffizienten beobachtet worden, wenigstens nicht bei langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit und kleinem Temperaturgefälle. „War hingegen die Abkühlungsgeschwindigkeit größer, so erschien eine geringe Diskontinuität“ (Walpole, l. c. 248). Daß der Zustand einer Gelatinegallerte je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit ein verschiedener ist, ist seit langem bekannt. Ob die beobachtete kleine Diskontinuität bei schneller Abkühlung nur auf experimentelle Fehler zurückzuführen ist,

oder aber, worauf die Hysteresis-Erscheinungen deuten, realer Natur ist, mussen weitere Untersuchungen zeigen. Desgleichen müßten die vorlaufigen Versuche von J. Lifschitz und G. Beck (l. c. 1919 und 1922) uber die Brechung bei der Entmischung kritischer Flüssigkeiten, welche die Andeutung eines Minimums der spezifischen Refraktion im kritischen Gebiete enthalten, neu aufgenommen und eingehender fortgefuhrt werden.

Daß übrigens die Zustandsanderungen im Gefolge von Alterungserscheinungen eine gewisse Rolle spielen können, zeigt Tabelle 79 nach Zahlen derselben Autoren fur Kiesel-

Tab. 79.

Einfluß des Alters auf die Brechung von Kieselsauresolen (nach J. Lifschitz und G. Beck)

Alter in Stunden	N_D^{25}	R	R′	Aussehen
Sofort nach Herstellung	1 34638	0 2258	0.1182	klar
Nach 3 Stunden .	34638	2258	.1182	„
„ 16 „	.34629	.2117	.1100	schwache Opaleszenz
„ 37 „	.34625	.2104	.1089	starkere „
„ 70 „	34625	2104	1089	starke „

sauresole. Obgleich die Unterschiede nur klein sind, liegen sie eindeutig im Sinne einer Abnahme der Brechung, wie besonders die Werte der spezifischen Refraktionen zeigen.

Was schließlich den Einfluß von Zusatzen auf die Brechung solvatisierter Kolloide anbetrifft, so glaubte W. Frei (l. c) den Einfluß der bekannten lyotropen Ionenreihe bei der Brechung von Gelatine feststellen zu konnen. Eine Nachprufung von Walpole (l. c) hat indessen diesen Befund nicht bestatigen konnen. Die gefundenen Einflusse von Neutralsalzen sind jedenfalls außerordentlich klein. Auch mußte für eine genauere Untersuchung der H-Ionengehalt der betreffenden Losung berücksichtigt werden, so daß die Frage nach dem Einfluß von Elektrolyten auf die Brechung hydratisierter Kolloide noch offensteht.

6. *Übergangserscheinungen zum Verhalten molekulardisperser Systeme.*

Entsprechend den Kontinuitätsvorstellungen, welche die Grundlage des vorliegenden Buches bilden, erhebt sich noch die Frage, in welcher Weise die voranstehend beschriebenen refraktrometrischen Eigentümlichkeiten kolloider Systeme sich an das Verhalten molekulardisperser Systeme anschließen. Wie in § 24 Abschnitt 5 erwähnt, gilt z. B. die gewöhnliche Mischungsformel oder die lineare Konzentrationsfunktion meist nur schlecht bei molekular dispersen Lösungen. R. Wintgen (l. c.) hat weiterhin durch direkte Berechnung gezeigt, daß seine für kolloide Lösungen so vortrefflich stimmenden Gleichungen bei Kochsalz z. B. völlig versagen. Freilich ist im Falle von Elektrolyten wegen der mit der Konzentration variierenden Dissoziation eine so einfache Funktion auch schwerlich zu erwarten, und es müßten Lösungen von Nichtelektrolyten zunächst zum Vergleich herangezogen werden. Vorläufig scheint es, als wenn gerade kolloiddisperse Systeme die besten Beispiele für lineare Konzentrationsfunktionen darstellen, ein Punkt von nicht geringem theoretischem Interesse.

Für eine direkte Prüfung der Frage nach der Existenz stetiger Übergänge im refraktrometrischen Verhalten von kolloiden und molekularen Lösungen bietet sich als besonders anziehend das Studium der sogenannten Waldenschen „Normalelektrolyte" an. Diese Salze, z. B. Tetraamylammoniumjodid, erweisen sich, je nach dem Lösungsmittel, außerordentlich verschieden stark „assoziiert"[1]). Während sie in Wasser oder Alkohol normale Molekulargewichte ergeben, sind sie in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff usw. kolloidgelöst. Die Refraktrometrie dieser Salze in verschiedenen Lösungsmitteln und insbesondere Lösungsmittelgemischen sollte besonders überzeugende Übergangserscheinungen zwischen molekulardispersen und kolloiden Systemen ergeben.

---

[1]) P. Walden, Koll.-Zeitschr. 27, 97 (1920), daselbst weitere Literatur; siehe auch derselbe Autor, Molekulargrößen von Elektrolyten (Verlag Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1923).

Namenverzeichnis.

Sachregister.

A

B

C

D

E

F

G

N

O

P